

Untersuchungen
zur Mischkristallbildung bei Apatiten
im Hinblick auf das Knochenmineral

Eberhard Wendler

Disbui. München

1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554824_0010

UNTERSUCHUNGEN ZUR MISCHKRISTALLBILDUNG BEI
APATITEN IM HINBLICK AUF DAS KNOCHENMINERAL

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
EBERHARD WENDLER

München, im Mai 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1980 bis April 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Prof. Dr. J. J. Nickl durchgeführt.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. J. Nickl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung:

14. Dezember 1987

Danksagungen:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München in der Zeit vom August 1980 bis April 1985 unter Leitung von Prof. Dr. J.J. Nickl angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Nickl danke ich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit sowie für viele wertvolle Ratschläge und Denkanstöße.

Mein Dank gilt ferner

- Herrn Dr.Dr. H. Scheicher für die intensive Zusammenarbeit, die finanzielle Unterstützung sowie sein großes Interesse am Fortgang der Experimente.

- Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Herrn A.Gahn und Herrn Dr.C.Scholz für zahlreiche interessante Vorschläge.

- den Praktikanten Frau M.Schneider, Frau M.Herzog, Frau G.Pollinger und vor allem Herrn H.Einberger für die Hilfe bei der Durchführung von Versuchsreihen.

- Frau Hanatschek und Frau Schöninger für die Anfertigung von IR-Spektren.

- Frau P.Garbe für die Einweisung am Rasterelektronenmikroskop.

- Herrn Dr. R. Roßmann und Herrn F. Schreier für interessante Diskussionsbeiträge.

- nicht zuletzt Fam. R. und W. Pongratz-Kuffner und Herrn H. Eckhardt für die Hilfe bei der Erstellung der Arbeit in dieser Form.

LEBENS LAUF

3. 8. 1952	geboren in Kempten als Sohn von Alfred und Dorothea Wendler, geb. Bornemann
1958 - 1960	Volksschule an der Fürstenstraße, Kempten
1960 - 1962	Volksschule an der Grandlstraße, München
1962 - 1972	Max-Planck-Gymnasium, München
Mai 1972	Abitur am Max-Planck-Gymnasium, München
Nov. 1972	Beginn des Studiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München Fachrichtung Chemie/Diplom
Jul. 1978	Mündliche Diplomhauptprüfung
Sept. 1979	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Nickl, Anorganisch-chemisches Institut, Universität München
1980 - 1985	Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. J. Nickl, Anorganisch-chemisches Institut, Universität München

Verwendete Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACP	Amorphes bzw. röntgenamorphes Calciumphosphat
CAP	Carbonathaltiger Apatit
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Analyse
FAP	Fluorapatit bzw. fluorhaltiger Apatit
HAP	Hydroxylapatit
IR	Infrarot-...
OAP	Oxy-Hydroxylapatit
OCP	Oktacalciumphosphat, $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$
OCPC	Carbonathaltiges Oktacalciumphosphat
RDF	Radienverteilungsfunktion
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
TCP	Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Einführung und Literaturüberblick	1
1.2. Problemstellung	27
2. Material und Methoden	28
2.1. Verwendete Materialien und Vergleichssubstanzen ..	28
2.2. Fällung von Apatiten aus wässriger Lösung	29
2.2.1. Fällungen mit variablem $\text{CO}_3 / \text{PO}_4$ -Verhältnis	30
2.2.1.1. Unter Variation des Alkali-Kations	30
2.2.1.2. Unter Variation des pH -Werts	30
2.2.2. Fällungen aus carbonatfreier Lösung bei verschiedenen pH -Werten	31
2.2.3. Fällungen in Gegenwart von SO_4^{2-}	32
2.2.4. Fällung von Pb^{2+} - und Ba^{2+} -haltigen Apatiten	33
2.2.5. Fällung in Gegenwart von Li^+	33
2.2.6. Fällung von "ACP"	34
2.3. Ionenaustausch an Hydroxylapatit	35
2.3.1. Quantitative Untersuchungen zum Austausch von PO_4^{3-} gegen CO_3^{2-}	35
2.3.1.1. Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit	35
2.3.1.2. pH -Abhängigkeit in Gegenwart von Na^+ oder K^+	36
2.3.2. Untersuchungen zum Austausch von OH^- gegen F^- oder Cl^-	37
2.3.3. Qualitative Untersuchungen von Austauschvorgängen an Hydroxylapatit	38
2.3.3.1. Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+ oder K^+	38
2.3.3.2. Austausch von Ca^{2+} gegen Mg^{2+} , Pb^{2+} oder Ba^{2+}	39
2.4. Darstellung von Carbonatapatit aus Calcit	39
2.5. Thermische Darstellung von Fluorapatit aus Hydroxylapatit	40
2.6. Thermisches Verhalten von natürlichen und synthetischen Apatiten	41

2.6.1.	Sinterversuche	42
2.6.2.	Druck-Temperatur-Zersetzungsprofile	43
2.6.3.	Hochtemperaturdiffraktometrie	44
2.6.4.	Resorption von Wasser	48
2.7.	Analytische Verfahren	51
2.7.1.	Thermogravimetrie (H_2O - und CO_2 -Bestimmung)	51
2.7.2.	Photometrische Bestimmung von Phosphat	54
2.7.3.	Ionenaustauschtitration zur Bestimmung der Kationenladungsäquivalente	57
2.7.4.	Photometrische Bestimmung von Calcium	59
2.7.5.	Infrarotspektroskopie	62
2.7.6.	Röntgendiffraktometrie	65
2.7.7.	Dichtebestimmung mit dem Pyknometer und Molgewichtsberechnung	69
2.7.8.	Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energie- dispersive Analyse (EDX)	73
2.7.9.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem Areometer	75
2.7.10.	p_H -Wert-Messungen	79
2.7.11.	Wägungen	80
2.8.	Erstellung eines Rechnerprogramms zur Separation der Stöchiometriekoeffizienten für die Mischkristall- und Defektbildungen	81
3.	Ergebnisse	86
3.1.	Fällungen mit variablem CO_3/PO_4 -Verhältnis	86
3.1.1.	In Gegenwart von Natrium und/oder Kalium	86
3.1.2.	In Gegenwart von Cäsium	98
3.1.3.	p_H -Abhängigkeit des Carbonateinbaus	99
3.2.	Fällungen aus carbonatfreier Lösung	100
3.2.1.	p_H -Einfluß	100
3.2.2.	Fällung in Gegenwart von Lithium	103
3.2.3.	Fällung von "ACP"	103
3.3.	Einbau von Sulfationen durch Fällung	105

3.4.	Einbau von Blei-(II)-Ionen und Barium-(II)-Ionen durch Fällung	107
3.5.	Ionenaustauschversuche	110
3.5.1.	Austausch von Phosphat gegen Carbonat	110
3.5.2.	Austausch von OH^- gegen F^- oder Cl^-	115
3.5.3.	Qualitative Untersuchung von Austauschvorgängen an Hydroxylapatit	118
3.5.3.1.	Austausch von Calcium gegen Natrium oder Kalium ..	118
3.5.3.2.	Austausch von Calcium gegen Magnesium, Blei oder Barium	120
3.5.4.	Charakterisierung des eingesetzten Hydroxylapatits	121
3.6.	Carbonathaltiger Apatit aus Calcit	124
3.7.	Fluorapatit aus Hydroxylapatit	126
3.8.	Thermisches Verhalten von synthetischen und natürlichen Apatiten	127
3.8.1.	Sinterversuche	127
3.8.2.	Druck-Temperaturprofile	135
3.8.3.	TCP-Bildung	137
3.9.	Berechnung und Separation der Stöchiometrie-koeffizienten für die Mischkristall- bzw. Defekt-bildungen, Auswertung der Literaturdaten über das Knochenmineral	142
4.	Diskussion	145
4.1.	Carbonateinbau in Fällungsprodukte mit Apatitstruktur	145
4.2.	Einbau von Alkaliionen in Fällungsprodukte mit Apatitstruktur - Kopplung mit dem Carbonateinbau .	152
4.3.	Einbau großer Kationen	154
4.4.	Defektbildung im Ca^{2+} - und OH^- -Teilgitter	156
4.5.	Wasser	157
4.6.	Einbau von Hydrogenphosphat, OCP-Bildung	164
4.7.	"Amorphes Calciumphosphat", ACP	167
4.8.	Sulfationen	169
4.9.	Carbonathaltiger Apatit aus Calcit	170



4.10.	Ionenaustausch PO_4^{3-} gegen CO_3^{2-} an Hydroxylapatit .	174
4.11.	Austausch von OH^- gegen Hal^-	179
4.12.	Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+/K^+ Inkongruente Löslichkeit	181
4.13.	Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf dynamische Vorgänge am Knochenmineral sowie für dessen Bildung	184
5.	Zusammenfassung	191
6.	Literaturverzeichnis	196
7.	Anhang	204

1. EINLEITUNG

1.1. Einführung und Literaturüberblick

Die Natur der anorganischen Knochensubstanz ist seit Jahrzehnten im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung sowie ihren kristallographischen Aufbau Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Kontroversen. GAHN und SCHEELE (118) beschrieben 1771 die mineralische Knochensubstanz als "phosphorsauren Kalk". Nachdem bereits HAÜY (58) 1822 erkannt hatte, daß auch die "Kohlensäure ein wesentlicher Bestandteil des Knochenminerals ist", bezeichnete sie BERZELIUS (10) 1826 als "phosphor- und kohlen saure Kalkerde"; BASSET (6) ordnete ihr 1917 die Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$ zu. Mit Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse erkannte man schließlich, daß es sich beim Knochenmineral um eine Substanz mit apatitähnlicher Struktur handeln muß.

Eine Vielzahl von Mineralien kristallisiert im Apatitgitter, was auf dessen hohe thermodynamische Stabilität zurückzuführen ist (Tab. 1). Als bedeutender Nebengemengteil nahezu aller magmatischer Gesteine (1-5%) bilden die Apatite den Hauptträger des Phosphors in der Erdrinde; größere (zum Teil riesige) Kristalle finden sich dabei ausschließlich in pegmatitischen Vorkommen. Daneben existieren große, selbständige Sedimentlager biogener Herkunft, deren feinkristalliner Apatit allgemein als Phosphorit bezeichnet wird. Auch regionalmetamorphe Gesteine können - aus Phosphoriten entstandene - körnige Apatite enthalten (Tab. A15).

Die Einheitszelle des Apatitgitters (Abb. 1) ist hexagonal (Raumgruppe $P 6_3/m$) und läßt sich durch die Zusammensetzung $\text{A}_{10}\text{B}_6\text{C}_2$ beschreiben. In der Regel ist A ein divalentes Kation, B ein tetraedrisch koordiniertes Sauerstoffkomplexanion und C ein monovalentes Anion.

anion und C ein monovalentes Anion.

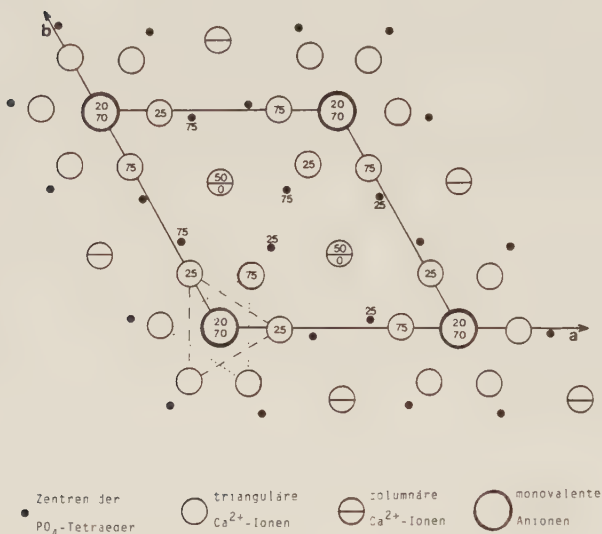


Abbildung 1:

Elementarzelle des Apatitgitters - Projektion auf die hexagonale Basisebene (gestrichelte und gepunktete Linien zeigen die Lage der triangulären Ca^{2+} -Ionen)

Tabelle 1 : Mineralien mit Apatitstruktur	
Name	Zusammensetzung
Apatit (Fluorapatit)	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Phosphorit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$
Frankolit	$Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(OH, F, O)_2$
Dahllit	$Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(OH)_2$
Ellestadit	$Ca_{10}(SiO_4, PO_4, SO_4, CO_3)_6(OH, F, Cl, O)_2$
Pyromorphit	$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$
Mimetesit	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
Vanadinit	$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$
Moroxit	$(Ca, Mn)_{10}(PO_4)_6F_2$
Svabit	$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$

Es können jedoch zahlreiche Isomorphien in allen drei Teilgittern auftreten, was den Namen $\alpha\pi\alpha\tau\omicron\varsigma$ = "Täuscher, Betrüger" rechtfertigt; die Bezeichnung stammt ursprünglich von WERNER (141), der sie einem Mineral gab, das auf Grund seines vielseitig ausgeprägten Habitus häufig mit Turmalin, Quarz oder Beryll verwechselt worden war.

Neben Isomorphien erster Ordnung können auch kompliziertere Ersatzmechanismen auftreten: hierbei werden Gitterpositionen durch Ionen anderer Ladung besetzt; der Ladungsausgleich erfolgt dann entweder durch Defektbildung in den anderen Teilgittern, oder diese werden ebenfalls von Ionen anderer Ladung besetzt. Defekte in B-Position treten jedoch niemals auf. Es gelang im Laufe der letzten Jahrzehnte, eine Reihe von synthetischen Apatiten (aus der Schmelze oder aus wässriger Lösung) darzustellen (30, 36, 48, 57, 67, 71, 72, 84, 88, 121, 134, 137), woraus die Vielseitigkeit des diadochen Ersatzes ersichtlich wird (Tab. 2).

Tabelle 2 : Synthetisch dargestellte Apatite	
Zusammensetzung	Literatur
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$	(134)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{AsO}_4, \text{VO}_4)_6(\text{Cl}, \text{Br})_2$	(57)
$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{10}(\text{AsO}_4, \text{VO}_4)_6(\text{Br}, \text{J})_2$	(36)
$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	(30, 72)
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4, \text{VO}_4)_6\text{J}_2$	(84)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\square_x\text{ }^0_x\text{ }^-\text{ }_x\text{ }^+$	(137)
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_1\square_1$	(137)
$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\square_2$	(57)
$\text{Pb}_8(\text{Na}, \text{K})_2(\text{PO}_4, \text{AsO}_4, \text{VO}_4)_6\square_2$	(84)
$\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6\square_2$	(48)
$\text{Pb}_{10}(\text{BO}_3)_4(\text{SiO}_4)_2\square_2$	(88)
$\text{Ca}_{10}(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$	(71)
$\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	(121)
$\text{Ca}_8\text{Y}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	(67)

Die Stabilität der Apatitsstruktur hängt wesentlich vom Radienverhältnis A/B ab: so bilden sich Phosphatapatite fast nur mit solchen divalenten Kationen, die einen Radius zwischen ca. 80 bis 125 pm besitzen, z.B. mit Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . Kleinere Ionen wie Mg^{2+} oder Fe^{2+} bilden bevorzugt stabile 3/2-Verbindungen $(M_3(PO_4)_2)$ (96, 114) und zeigen nur geringe Tendenz zur Mischkristallbildung im Apatitgitter. In höheren Konzentrationen wirken sie destabilisierend auf die Bildung der Apatitstruktur (16, 19, 96, 125).

Auch bei größeren Kationen wie z.B. Ba^{2+} nimmt die Neigung zur Apatitbildung wieder ab; nur unter bestimmten Bedingungen (z.B. Einbau sperriger Ionen wie Cl^- in C-Position) bilden sich Ba-Phosphatapatite (30, 125), ansonsten entstehen auch hier eher die 3/2 Verbindungen (30). Ersetzt man dagegen Phosphat durch das größere Arsenat (AsO_4)-Ion, so entsteht grundsätzlich Bariumarsenat-Apatit (36).

Die Gegenwart von Fluorid bei der Fällung von Calciumphosphaten aus wässriger Lösung erweitert den Stabilitätsbereich der Apatitphase erheblich (96, 114); daher wird F^- als Apatitbildner bezeichnet: offenbar verhindert der F^- -Einbau in C-Position die Bildung von Defekten und erhöht damit die thermodynamische Stabilität (s.u.).

In einzelnen Fällen kann es zu geringen Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie kommen:

Während Fluorapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ die obige hexagonale Einheitszelle besitzt ($P6_3/m$), zeigt Hydroxylapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ auf Grund der alternierenden Orientierung der OH^- -Ionen im Gitter (Abb.2a) monokline Symmetrie ($P2_1/b$) (113).

Im Chlorapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ sind die sperrigen Cl^- -Ionen aus der Ebene der triangulären Ca^{2+} -Ionen herausgedrängt (Abb. 2b) (125).

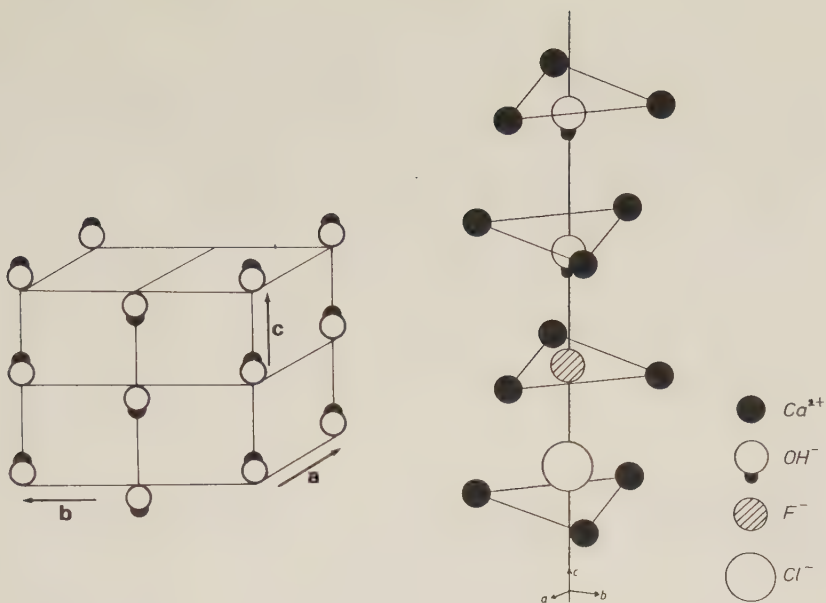


Abbildung 2:

- a) Orientierung der OH^- -Ionen im Hydroxylapatit
- b) Position monovalenter Anionen entlang der c -Achse

Apatite haben in den letzten Jahrzehnten eine große technologische Bedeutung erlangt:*

Defektapatite werden als Katalysator für die Dehydratisierung von Alkoholen (Butadiensynthese) verwendet; Halogenapatite finden als Fluoreszenzmaterial in der Beleuchtungsindustrie Anwendung. Ferner haben Apatite Bedeutung als anorganische Ionentauscher für die Wasseraufbereitung sowie als Packungsmaterial für die Chromatographie, beispielsweise zur Trennung von Nucleinsäuren (34, 126).

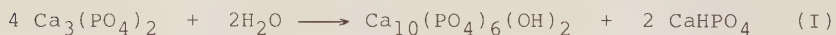
In jüngerer Zeit wurden Erfolge mit gesintertem Hydroxylapatit als Knochen- und Zahnersatzstoff erzielt (24,33,61, 97, 100, 101, 119). Es wird angenommen, daß die chemische und strukturelle Verwandtschaft des Hydroxylapatits mit dem Knochenmineral ein lückenloses Verwachsen von Knochen und Implantat ermöglicht. Der genaue Aufbau der mineralischen

*Auf die wichtige Rolle als Ausgangsmaterial für die Phosphatdüngerindustrie soll hier nicht näher eingegangen werden.

Knochensubstanz ist jedoch bis heute nicht restlos geklärt: insbesondere der hohe Carbonatgehalt gab vielfach zu Spekulationen Anlaß, zumal kristalline Carbonate wie Calcit oder Aragonit röntgenographisch nicht nachzuweisen sind (s.u.): Ferner enthält das Knochenmineral nennenswerte Mengen an Alkaliionen, deren gittersymmetrische Umgebung bis heute weitgehend ungeklärt ist und deren Rolle in der Literatur nur sehr unzureichend behandelt wurde.

Chemie und Eigenschaften von basischen Calciumphosphaten in Bezug zum Knochenmaterial

Fällungen von Calciumphosphaten aus wässrigen Lösungen führen unter vielen Reaktionsbedingungen zur Bildung von Apatiten, deren Zusammensetzung derjenigen des Hydroxylapatits (HAP) nahe kommt (120, 135). Tertiäres Calciumphosphat (Whitlockit, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) läßt sich dagegen nur auf trockenem Wege darstellen, in Gegenwart von Wasser hydrolysiert es nach



zu HAP und sekundärem Calciumphosphat (120, 135).

Das Röntgendiffraktogramm des Hydroxylapatits weist Ähnlichkeit mit dem der mineralischen Knochensubstanz auf. Die Reflexe sind allerdings bei letzterer stark verbreitert, was auf einen extrem kleinen Kristallitdurchmesser schließen läßt (93). Auf Grund dieser Ähnlichkeit wurde das Knochenmineral vielfach als "im wesentlichen aus Hydroxylapatit bestehend" bezeichnet (69, 70, 80). Sowohl das atomare Ca/P-Verhältnis der gefällten Apatite wie dasjenige der mineralischen Knochensubstanz kann mitunter beträchtlich vom theoretischen Wert von 1.67 für HAP abweichen. Fällungsprodukte

aus alkalischer Lösung können, insbesondere in Gegenwart von Carbonationen, Werte bis zu 2.3 erreichen, während sich im schwach sauren Milieu Werte von 1.4 ergeben (3). Ausgereifter Knochen hat Ca/P-Werte um 1.7 bei einem Carbonatgehalt von 5-7 Gew.% (Tab. 3)(70). Während der Bildungsphase liegen die Werte um 1.5, der Carbonatgehalt ist deutlich niedriger. Die Abweichungen vom theoretischen Wert für HAP wurden vielfach mit der gleichzeitigen Anwesenheit von CaCO₃ (höhere Ca/P-Werte) bzw. CaHPO₄ (niedrigere Ca/P-Werte) interpretiert (70, 90, 110), obwohl diese Phasen niemals röntgenographisch nachgewiesen wurden.

Ein zentraler Punkt war somit die Frage, ob der Carbonatgehalt des Knochenminerals als Bestandteil des Apatitgitters anzusehen ist, oder ob daneben eine andere (röntgenamorphe) carbonathaltige Phase vorliegt.

Tabelle 3 :

Analyse des Knochen- und Zahnmaterials

% Ca ²⁺	% PO ₄ ³⁻	% CO ₃ ²⁻	% Na ⁺	% K ⁺	% Mg ²⁺	% F ⁻	Ca/P	Herkunft	Lit.
33.6	49.4	2.67	0.25	0.05	0.25	0.01	1.48	Zahnschm. (hum.)	(91)
39.4	55.2	4.99	0.90	0.30	0.56	0.30	1.67		
36.1	49.8	6.89	0.69	0.19	0.53	—	1.71	Knochen (Mittelw.)	(73)
35.5	50.1	6.00	0.80	0.10	0.60	0.10	1.60	Knochen (hum.)	(60)
36.7	52.4	7.60	1.10	0.20	0.90	0.10	1.73		
34.7	47.4	5.15	0.43	0.09	0.52	—	1.74	Knochen (Rind)	(70)
35.1	46.5	5.69	0.44	0.07	0.36	—	1.79	Knochen (hum.)	(70)

KLEMENT (70) behandelte synthetischen HAP mit physiologischer NaHCO_3 -Lösung und fand im Bodenkörper konstante Carbonatgehalte, die jedoch weit geringer als im Knochenmineral waren. Er schloß daraus, daß ein großer Teil des Knochencarbonats als CaCO_3 vorliegen mußte, d.h., unabhängig vom Gleichgewicht Knochenapatit/Zellflüssigkeit war. Die Zusammensetzung gefällter Apatite zeigte dagegen deutliche Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration in der Lösung und führte zu Bodenkörpern mit ähnlichem CO_3 -Gehalt wie im Knochen. Klement postulierte daraus eine "induzierte Mitfällung" von CaCO_3 , schloß jedoch eine Mischkristallbildung nicht ausdrücklich aus. GASSMANN (51) zeigte, daß Calciumcarbonat in Eisessig leicht löslich ist, während das Carbonat im Knochen dagegen beständig ist.

Der Name Carbonatapatit wird in diesem Zusammenhang erstmals von DeJONG (29) erwähnt und mit der Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ wiedergegeben. Er soll im Folgenden für Apatitmischkristalle, die Carbonat enthalten, verwendet werden, gleichgültig, welche Gitterposition das CO_3^{2-} -Ion dabei einnimmt (Abk.: CAP).

McCONNELL (82) zeigte 1940, daß sich Beimengungen von 5% Calcit oder Aragonit (= ca. der Hälfte des Knochencarbonatanteils) zu HAP leicht röntgenographisch erfassen lassen. 1955 konnte er (83) die Vorteile der IR-Spektroskopie gegenüber der Röntgendiffraktometrie beim Nachweis von evtl. mikrokristallinem CaCO_3 aufzeigen; das Fehlen der für CaCO_3 charakteristischen Bande bei 710 cm^{-1} beim Knochenmineral nahm er als eindeutiges Indiz für die Abwesenheit von Calciumcarbonat.

Dagegen behaupten PELLEGRINO und BILTZ (106), diese Bande beim Rückenmarksknochen nachweisen zu können.

Das IR-Spektrum der anorganischen Knochensubstanz zeigt (ebenso wie Dahllit) im Bereich zwischen 1400 und 1450 cm^{-1} eine Doppelbande, die der asymmetrischen C-O-Streckschwin-

gung des Carbonations zugeordnet werden muß. Calcit zeigt in diesem Bereich nur eine einzige breite Bande (Abb.3). Nach BAXTER (9) erklärt sich dies aus einer niedrigeren Umgebungssymmetrie des Carbonations verglichen mit der im Calcit (D_3) bzw. im freien Ion (D_{3h}), was bedeuten müsse, daß das Carbonation kristallographisch in die Apatitstruktur integriert sei.

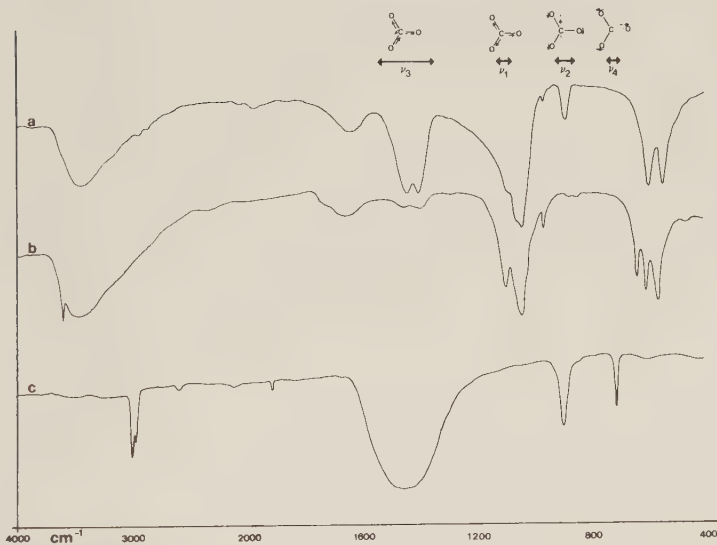


Abbildung 3:

IR-Spektren von a) Knochenmineral (130) -
b) Hydroxylapatit (60) - c) Calcit (86) -
Wellenzahlbereiche der C-O-Banden

DOI et al. (37) konnten durch ESR-Messungen an rotierenden Zahnschmelzkristalliten eine direkte Relation zwischen der Orientierung der Apatitkristallite und der Symmetrieachse des Carbonations nachweisen: während der größere Teil der

Carbonationen parallel zur hexagonalen Basisebene orientiert war, lag der andere Teil genau senkrecht hierzu, d.h., mit der dreizähligen Symmetrieachse senkrecht zur c-Achse der Apatitkristallite.

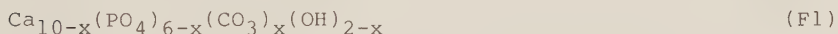
ROMO (115) erhielt 1954 bei der Umsetzung von CaCO_3 mit alkalischer Phosphatlösung einen Bodenkörper mit Apatitstruktur, bei dem die OH-Schwingungsbanden bei 630 und 3575 cm^{-1} (HAP, Abb. 3) genauso wie beim Knochenmineral fehlten; er folgerte daraus, daß Carbonationen die monovalenten Anionenplätze im Apatitgitter besetzen, wie bereits von DeJONG (s.o.) und HENDRICKS (62) postuliert. Schon 1937 hatten jedoch GRUNER et al. (54) nachgewiesen, daß dies aus Platzgründen nicht möglich ist. Wesentlich am Ergebnis von ROMO ist die Tatsache, daß Calciumcarbonat im wässrigen System in Gegenwart von Phosphationen thermodynamisch nicht stabil ist.

KÜHL und NEBERGALL (74) führten DTA-Versuche an mineralischem, carbonathaltigen Apatit (Dahllit) sowie an gefällten, CO_3 -haltigen Calciumphosphaten mit Apatitstruktur durch: anstelle des endothermen Peaks für die Zersetzung von CaCO_3 ($825\text{--}900^\circ\text{C}$) wurde bei ca. 1030°C eine endotherme Reaktion festgestellt; sie folgerten daraus, daß das Carbonat Bestandteil der Apatitstruktur sein müsse.

HENDRICKS und HILL (64) nahmen an, daß der hohe Carbonatgehalt in der Knochensubstanz durch Adsorption von Carbonat an der sehr großen spezifischen Oberfläche (Tab. 3) zustandekommt; dies konnte jedoch schon durch die Ionenaustauschversuche von KLEMENT (70) und BUCHANAN (22) widerlegt werden: die vom Bodenkörper aufgenommene Carbonatmenge war identisch mit der in Lösung gegangenen Menge an Phosphat. Auch POSNER et al. (111) konnten die Adsorptionshypothese durch Auswaschungsversuche bei verschiedenen Temperaturen widerlegen. POSNER (112) fand zudem, daß keine Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und dem molaren Ca/P-Verhältnis

festzustellen war, was eindeutig gegen Adsorption spricht. Ionenaustauschversuche von FRANCOIS (49) ergaben, daß das im Knochen enthaltende Carbonat nur in geringem Maß gegen C^{14} - markiertes Carbonat ausgetauscht werden kann; FRANCOIS schloß daraus, daß das Carbonat nicht an der Oberfläche adsorbiert, sondern im Innern der Kristallite eingeschlossen ist. Die Versuche wurden von NEUMAN und MULRYAN (94) bestätigt.

Da die Position der monovalenten Anionen aus Platzgründen nicht für einen isomorphen Ersatz in Frage kam (54), blieb nur die Möglichkeit, daß das planare CO_3^{2-} -Ion anstelle des tetraedrischen PO_4^{3-} -Ions in das Apatitgitter eingebaut wird; hierfür sprachen auch die Ionenaustauschversuche von KLEMENT (70) und BUCHANAN (22) (s.o.); zudem hatten MOORE und EITEL (88) gezeigt, daß das gleichfalls planare BO_3^{3-} -Ion Bestandteil des Apatitgitters (in B-Position) sein kann (Tab. 2). Durch genaue Analysen des Ca/P-Verhältnisses sowie durch die von ROMO (115) beobachtete Abschwächung der OH-Banden im IR gelangten KÜHL und NEBERGALL (74) zu einer Formel der Zusammensetzung



mit $x = 0-2$, $Ca/P = 1.67-2.0$

Neben Leerstellen in C-Position wurden bei dieser Art von Mischkristallbildung erstmals auch Kationendefekte vorausgesetzt, während die B-Position niemals vakant bleibt.

BAQUET et al. (4, 5) bestätigten diesen Einbaumechanismus durch ESR-Messungen: sie stellten eine positive Relation der OH-Defekte zum Carbonatgehalt der gefällten Apatite fest.

TAYLOR und KIRKLEY (129) beobachteten ferner eine Abnahme des Carbonatgehalts mit steigendem Fluoridgehalt im Knochen; das gleiche wurde von TROMBE et al. (136) an gefällten

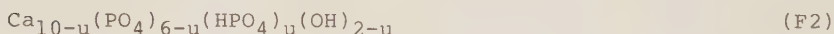
Apatiten gefunden; daraus ergab sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Carbonateinbau und einer Defektbildung in C-Position, wobei F^- im Gegensatz zu OH^- diese Defektbildung verhindert.

Beim Erhitzen von Knochenmineral auf $550^\circ C$ bildet sich Pyrophosphat nach (II), was das Vorhandensein von HPO_4^{2-} -Ionen in der Ausgangssubstanz voraussetzt (28).



Ebenso bildet sich Pyrophosphat beim Erhitzen gefällter Apatite mit einem Ca/P-Verhältnis von < 1.67 auf $400-600^\circ C$ (52).

Durch DTA-Versuche konnten KÜHL und NEBERGALL (74) zeigen, daß diese HPO_4^{2-} -Ionen nicht in Form von $CaHPO_4$ vorliegen: letzteres würde einen scharfen endothermen Ausschlag bei $450^\circ C$ zeigen, es war jedoch nur eine langsame endotherme Reaktion zwischen 300 und $650^\circ C$ zu erkennen; dies lasse auf eine größere Entfernung zwischen den HPO_4^{2-} -Ionen im Gitter schließen. Analog wurde hier die Formel



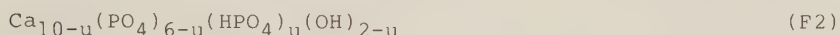
vorgeschlagen, d.h., anstelle von Carbonationen können die gleichfalls bivalenten HPO_4^{2-} -Ionen treten. Im P_H -Bereich von ca. $6 - 9.5$ können nach (74) Apatite entstehen, die gleichzeitig CO_3^{2-} - und HPO_4^{2-} -Ionen enthalten.

HENDRICKS und HILL (63) gelangten durch Fällung von Calciumphosphaten im Neutralbereich zu Bodenkörpern mit $Ca/P = 1.5$, jedoch mit Apatitstruktur. Sie erklärten dies mit dem Ersatz eines Ca^{2+} -Ions durch zwei Protonen und gelangten zu einer Formel $Ca_9H_2(PO_4)_6(OH)_2$, die sie als "TCPH" bezeichneten, obwohl bekannt war, daß isolierte Protonen im Gitter nicht existenzfähig sind. Die Formulierung führte lange Zeit zu

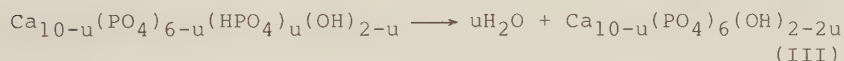
Unklarheiten in der Literatur, bis sich schließlich die Theorie von HAYEK (60) durchsetzte, das niedrige Ca/P-Verhältnis durch die Existenz von HPO_4^{2-} -Ionen im Gitter zu erklären. Der formale Ersatz von Ca^{2+} durch zwei Protonen sollte demnach besser wie folgt formuliert werden:



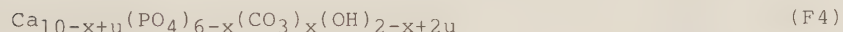
POSNER (113) zeigte, daß diese Struktur bereits bei geringem Erwärmen unter Wasserabspaltung in



übergeht (s.o.). Weitere Wasserabspaltung kann zu Defekten vom Typ SCHOTTKY im Ca- und OH-Teilgitter führen:



Die Tendenz von Apatiten aus wässriger Lösung zur Bildung derartiger Defekte wird auch von ARENDS und JONGBLOED (2) bestätigt. OKAZAKI et al. (98) zeigten, daß die Defekte mit steigender Temperatur der Fällungslösung abnehmen; außerdem können bei Einbau von Carbonationen in das Apatitgitter auch "inverse SCHOTTKY-Defekte" entstehen, d.h., die durch den Carbonateinbau bedingten Defekte im Ca- und OH-Teilgitter sind zum Teil wieder aufgefüllt:



Dies wurde auch schon von KÜHL und NEBERGALL (74) sowie von LABARTHE et al. (75) vorgeschlagen.

ROTHWELL et al. (116) bezweifeln die Existenz diskreter HPO_4^{2-} -Ionen im Apatitgitter: ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigten keinen Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen Apatiten mit $\text{Ca/P} = 1,33$ und $1,67$ (= HAP). Niedrige Ca/P-Verhältnisse werden durch Defekte im Ca- und OH-Teilgitter

bei gleichzeitigem Protoneneinbau erklärt; diese Protonen sollen eine hohe Mobilität im Gitter besitzen und nicht an ein bestimmtes PO_4^{3-} -Ion gebunden sein.

HAYEK et al. (59) konnten 1951 bei der Fällung von Calciumphosphaten im neutralen Bereich röntgenographisch nachweisen, daß sich häufig zunächst sekundäres Calciumphosphat bildet, welches allmählich in HPO_4^{2-} -haltigen Apatit übergeht. DENK und CHRISTENSEN (31) zeigten, daß mit steigender Temperatur und Erhöhung des P_H -Wertes die sofortige Bildung von Apatit bevorzugt wird. TRY (138) konnte CaHPO_4 infrarotspektrometrisch an apatitischen Nierensteinen nachweisen. MÜNZENBERG und GEBHARDT (90) untersuchten völlig unbehandelte Knochensubstanz röntgenographisch: dabei fanden sie neben den Apatitlinien auch diejenigen von Brushit (CaHPO_4); sie folgerten, daß sich Brushit auf Grund seiner geringeren Keimbildungsenergie unter bestimmten Bedingungen leichter bilden könne als die thermodynamisch stabile Apatitphase; zusätzlich sei die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der Apatitkristallite mit dafür ausschlaggebend, daß sich auch im Stabilitätsbereich des Apatits zunächst andere Phasen bilden können. DRIESSENS (39, 40) erstellte ein Löslichkeitsprodukt diagramm für Calciumphosphate im wässrigen Medium (Abb. 4): dabei wurde die Aktivität der beteiligten Ionspezies (bezogen auf das Löslichkeitsprodukt des HAP) gegen den P_H -Wert der Lösung aufgetragen.

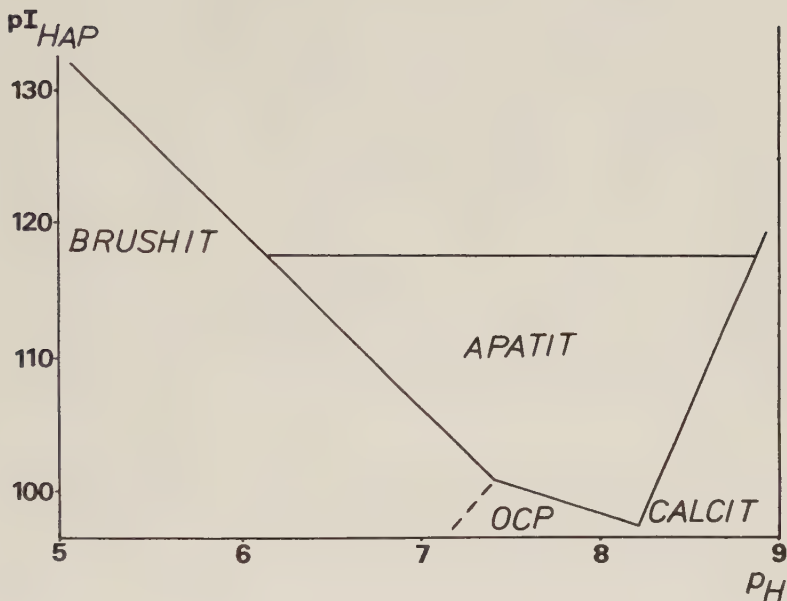
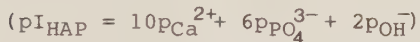


Abbildung 4:

Löslichkeitsprodukt diagramm nach DRIESSENS (39)



($PCO_2 = 5.3 \text{ kPa}$)

Es zeigte sich, daß bei relativ hohen Ionenstärken Brushit bei Raumtemperatur bis etwa $p_H = 8$ stabil sein kann. Im p_H -Bereich von 7 - 8.5 kann zusätzlich eine weitere Phase existieren: das mit HAP pseudomorphe Oktacalciumphosphat ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$, OCP). Die Struktur ist in Abb. 5 dargestellt. Die Reindarstellung von OCP gelang NEWSELY 1960 (95) durch homogene Kristallisation aus gepufferter Lösung; die genaue Strukturbestimmung erfolgte 1962 durch BROWN (20) mit Hilfe der PATTERSON-Methode.

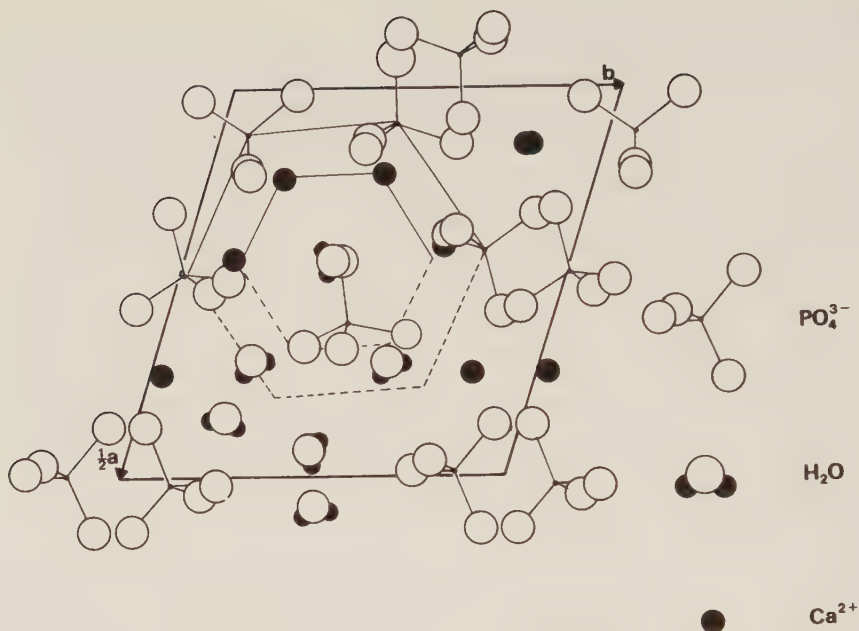
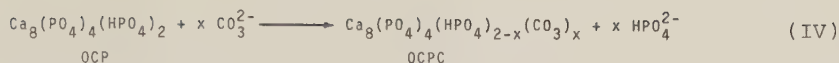


Abbildung 5:
Strukturschema von OCP nach NEWSELY (95)
Projektion auf (001),
H₂O-Protonenorientierung willkürlich dargestellt

DRIESSENS behauptet, daß im physiologischen Milieu des Knochens (Ionenkonzentrationen, p_H , Temperatur) alle drei Phasen im Gleichgewicht vorliegen können. Die durchweg schlecht aufgelösten Röntgendiffraktogramme lassen jedoch erheblichen Zweifel an der Existenz von kristallinem Brushit im Knochenmineral aufkommen.

Einige Forscher (13, 60, 96, 108) vertreten die Ansicht, daß das Knochenmineral ausschließlich aus Oktacalciumphosphat (OCP) bzw. aus "carbonathaltigem OCP" (OCPC) besteht, in welchem ein Teil der HPO_4^{2-} -Ionen durch Carbonat substituiert ist:



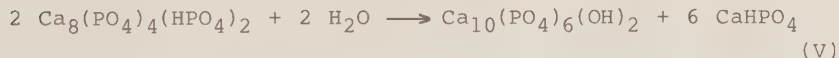
$$x = 0 - 2, \text{Ca/P} = 1.33 - 2.0$$

BROWN et al. (21) fanden in Phasengemischen von kristallinem OCP mit HAP im Röntgendiffraktogramm kombinierte h00-Reflexe; somit müsse ein lamellares Verwachsen der beiden Phasen vorliegen; dieses Modell übertrugen sie auch auf das Knochen- und Zahnmineral.

Anhaltspunkte hierfür sind im wesentlichen die Ähnlichkeit der elektronenmikroskopischen Aufnahmen von synthetischem OCPC und Knochenmineral (60, 96) sowie die gute Übereinstimmung in den IR-Spektren (60) und Ähnlichkeit im Lösungsverhalten (13).

PELLEGRINO und BILTZ (109) untersuchten die Bildung und das Wachstum von apatitischen Nierensteinen: zunächst wurden Kristallite von CaHPO_4 ausgeschieden, die rasch zu OCP hydrolysierten: dieses nahm Carbonationen aus der Lösung (IV) auf und tauschte sie gegen HPO_4^{2-} -Ionen aus (Bildung von OCPC). OCPC wurde als parakristalline Form des Carbonatapatits bezeichnet.

BROWN (20) zeigte 1962, daß OCP leicht nach (V) zu HAP und sekundärem Phosphat hydrolysiert:



Die von HAYEK (60) versuchte Darstellung von OCPC aus CaHPO_4 und CaCO_3 bei 100°C in wässriger Lösung führte ebenfalls zu einem (CO_3 -haltigen) Produkt mit Apatitstruktur, d.h. letztere ist gegenüber OCP (OCPC) als thermodynamisch stabil anzusehen.

Auf Grund des bisher gesagten muß man davon ausgehen, daß sich bei der Entstehung des Knochenminerals nicht von vorneherein die stabile Apatitphase bildet; dafür spricht in erster Linie die starke Linienverbreiterung der Röntgenreflexe, die besonders bei Knochensubstanz in der Wachstumsphase ausgeprägt ist. Vielmehr entsteht zunächst eine parakristalline Phase mit bisher schlecht definierter Struktur, die in jüngerer Zeit allgemein als "amorphes Calciumphosphat" (ACP) bezeichnet wird (11, 13 - 19, 32, 43, 53). Ihr Ca/P-Verhältnis ist mit ca. 1.5 deutlich niedriger als im ausgereiften Knochen. Die Radienverteilungsfunktion (RDF) (11) zeigt eine reproduzierbare Struktur mit Domänen von etwa 0.95 nm; BLUMENTHAL et al. (16) vermuten, daß es sich dabei um $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ -Cluster handelt. Während des Reifungsprozesses steigt das Ca/P-Verhältnis bei gleichzeitiger Zunahme an kristalliner Apatitphase (14, 42, 81); dabei nimmt der Carbonatgehalt zu (14, 107, 131, 132). Laut POSNER (113) existieren demnach im Knochenmineral zwei voneinander unterscheidbare "mineral pools" im Ungleichgewicht nebeneinander, was die Knochenanalyse noch zusätzlich erschwert.

Es wäre prinzipiell denkbar, daß es sich bei ACP um parakristallines OCP handelt (13, 27, 32, 43, 108), dessen Carbonatgehalt (und damit Ca/P) während des Reifeprozesses steigt (OCP --> OCPC, IV).

Dagegen spricht jedoch die Existenz von Hydroxylionen im Knochenmineral. Die entsprechenden Banden im IR sind beim Zahnschmelz deutlich erkennbar, beim Knochenmineral jedoch stark abgeschwächt bzw. von einer breiten Wasserbande teilweise überlagert (65, 73).

IR-Untersuchungen von JORIS und AMBERG (68) zeigten eine kontinuierliche Abnahme der OH-Banden mit steigendem Carbonatgehalt in synthetischem CAP. TOCHON-DANGUY et al. (133) führten ESR-Messungen an Zahnschmelz durch: Proben mit höherem Carbonatgehalt zeigten schwächere Signale für das

O^- -Radikal, das als Maß für Hydroxylionen diene. Protonen-NMR-Messungen von DIBDIN (35) an Zahnschmelz erlaubten eine eindeutige Unterscheidung von adsorbiertem (nicht jedoch gebundenem) Wasser und OH-Ionen. Im Knochenmineral konnte BASSETT (7) Hydroxylionen durch dielektrische Messungen nachweisen: durch einen kooperativen Effekt wird während der Kristallitbildung offenbar eine Vorzugsorientierung der OH-Gruppen induziert. OH-Apatite zeigen daher im Gegensatz zu Fluorapatiten einen piezoelektrischen Effekt. VATASSERY (139, 140) bestimmte die OH-Ionenkonzentration im Knochenmineral durch Karl-Fischer-Titration und kam hierbei auf einen Wert von 1.0 Mol/Formeleinheit, was der Hälfte des HAP entspricht. BILTZ und PELLEGRINO (12) bezweifeln dies, da die Methode von VATASSERY keine Unterscheidung zwischen OH^- -Ionen und Wasser erlaubt; auf Grund von IR-Untersuchungen behaupten sie, daß im Knochenmineral überhaupt keine OH^- -Ionen vorhanden sind. ELLIOT (44) hält eine teilweise Besetzung von OH-Defektstellen durch H_2O -Moleküle für denkbar, zur gleichen Annahme neigen JORIS und AMBERG (68) auf Grund quantitativer IR-Messungen. MEYER (85) verfolgte titrimetrisch die OH-Konzentration in gefällttem "ACP" während der Umwandlungsphase in Apatit: während im frisch gefällten Produkt keine OH-Ionen nachweisbar waren, stieg deren Anteil bei $\text{p}_\text{H}=7$ auf 23 %, bei $\text{p}_\text{H}=9$ auf 56 % an (HAP = 100 %).

Gegenüber stöchiometrischem HAP soll der Zahnschmelz etwa 20 % OH-Defektstellen aufweisen (133); da der Carbonatgehalt des Knochens erheblich höher als der im Zahnschmelz liegt (Tab. 3), ist anzunehmen, daß auch die OH-Defektstellenkonzentration im Knochenapatit deutlich größer ist.

Gegen OCP als Vorstufe des Knochenapatits sprechen ferner die Untersuchungen von PELLEGRINO und BILTZ (105): sie stellten für verschiedene Spezies ein phylogenetisches Ca/P- CO_3 -Diagramm auf (Abb.6) und extrapolierten auf $\text{CO}_3=0$. Dabei ergab sich ein Ca/P-Verhältnis von 1.51 (OCP = 1.33). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von

POSNER (113), der feststellte, daß synthetisches ACP mit $\text{Ca/P} = 1.5$ die größtmögliche Lösungsstabilität besitzt. MÜNZENBERG und GEBHARDT (89) zeigten, daß bei einer Umwandlung OCP $\rightarrow$ CAP das Gitter vollständig umgebaut werden müßte.

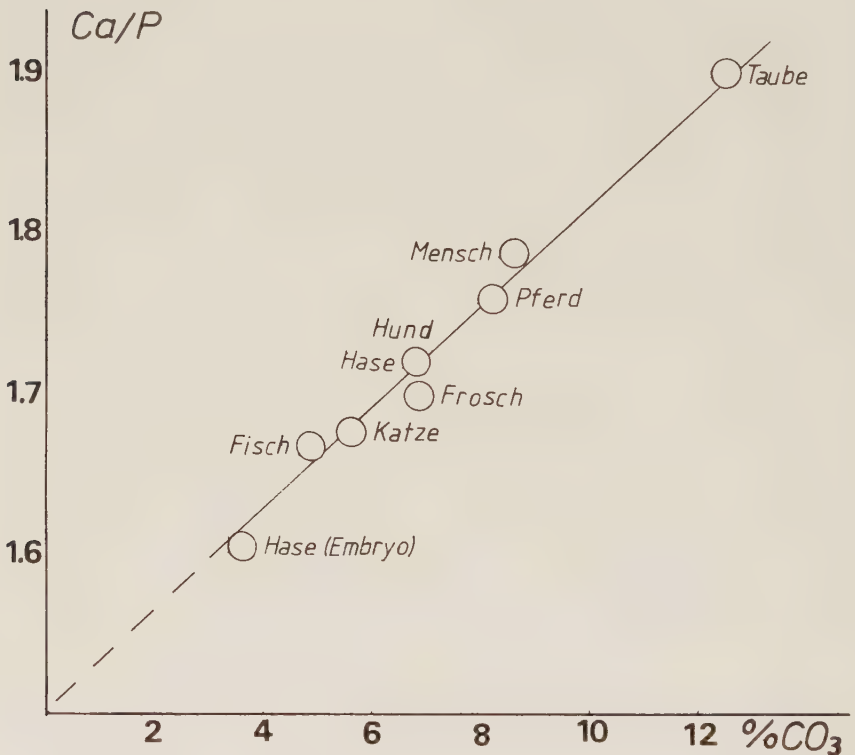


Abbildung 6:

Phylogenetisches Ca/P-CO₃-Diagramm nach BELLEGRINO/BILTZ

Die Umwandlung des ACP in Apatit erfolgt laut POSNER (113) autokatalytisch, d.h., sie wird durch die Menge an bereits gebildetem Apatit kontrolliert. Synthetisches ACP von BLUMENTHAL (15) wandelte sich innerhalb von 72h vollständig in Apatit um; je höher der Carbonatgehalt der Lösung war,

desto größere Störungen traten im Kristallgitter auf, verbunden mit einer kontinuierlichen Abnahme des Gitterparameters a_0 . Die RDF von stark carbonathaltigen Produkten war schlechter aufgelöst als bei Proben mit wenig Carbonat (" CO_3 -induzierte Gitterstörung"). Erstere hatten zudem Defekte im Kationengitter.

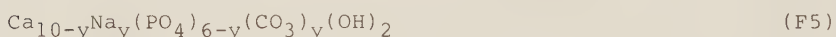
TEM-Aufnahmen von gefällten Carbonatapatiten von NELSON (91) bestätigen den Zusammenhang zwischen Carbonatgehalt und Störung des Kristallitwachstums; außerdem zeigte NELSON, daß sich Proben mit hohem Carbonatgehalt rascher auflösen.

LEGEROS et al. (78) untersuchten die Linienverbreiterung der Apatitreflexe mit steigendem CO_3 -Gehalt; die Kristallitform änderte sich dabei von langen Nadeln über stäbchenförmige Kristallite bis zu winzigen Sphäroiden; REM-Aufnahmen bestätigten diesen Effekt. SANTOS und GONZALES-DIAZ (117) zeigten den Störeffekt von CO_3^{2-} - (und Mg^{2+} -) Ionen auf das Apatitwachstum bei Nierensteinen. Auch FEATHERSTONE et al. (45) konnten elektronenmikroskopisch den Zusammenhang zwischen Carbonateinbau und Störungen der Kristallinität feststellen; sie brachten dies in Zusammenhang mit der Kariesbildung, da kariöses Zahnmaterial erheblich größere Carbonatgehalte aufweist. OKAZAKI et al. (99) bestätigten, daß die Aktivierungsenergie für den Auflösevorgang mit steigendem Carbonatgehalt sinkt, was für die metabolische Aktivität des Knochenminerals von erheblicher Bedeutung sein kann.

OKAZAKI et al. (99) behandelten gefällten CAP mit Hydrogencarbonatlösungen, wobei die Kristallinität der Proben zunahm. Trotz der hohen Carbonatkonzentration in der Lösung nahm jedoch der Carbonatgehalt der Proben ab; sie folgerten daraus, daß ein stöchiometrisch "reiner" Apatit (HAP) thermodynamisch stabiler sei als Carbonatapatit.

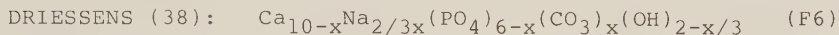
ZAPANTA-LEGEROS (77, 142) untersuchte apatitische Boden-

körper, die er durch Zutropfen von $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ -Lösung zu $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung erhalten hatte. Er stellte eine kontinuierliche Abnahme von a_0 mit zunehmendem Carbonatgehalt fest, ein eindeutiges Indiz für eine Mischkristallbildung. In gleicher Richtung nahm die Störung im Kristallitwachstum zu (Verbreiterung der Röntgenreflexe, elektronenmikroskopische Aufnahmen); dies deckt sich mit den Beobachtungen von BACHRA et al. (3). Bei hohen CO_3/PO_4 -Verhältnissen der Ausgangslösung entstand neben CAP Aragonit. Die Analyse der Bodenkörper führte LEGEROS zu der Vermutung, daß Carbonat auf Phosphatgitterplätzen in das Apatitgitter eingebaut wird, wobei zum Ladungsausgleich eine Ca-Position durch Natrium besetzt wird (Na wurde allerdings nicht analytisch bestimmt, der Mechanismus wurde vielmehr auf Grund der Änderung des Ca-Gehaltes mit steigendem Carbonateinbau angenommen). Nach ZAPANTA-LEGEROS ergäbe sich somit ein Apatitmischkristall der Zusammensetzung



Damit berücksichtigt er erstmals den Natriumgehalt der mineralischen Knochensubstanz (Tab.3) unter kristallographischen Aspekten. Bereits die Isotopenaustauschversuche von BAUR (8) mit ^{22}Na sowie die Fraktionierungsmessungen von TAYLOR (128) und HARRISON (56) zeigten, daß dieses Natrium (i.G. zu Kalium!) weder in Form leichtlöslicher Verbindungen wie $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{HPO}_4$ noch in adsorbierter Form vorliegen kann. Es wäre somit plausibel, Natrium als Bestandteil der Apatitstruktur des Knochens anzusehen, zumal sein Ionenradius (Tab.4) in etwa dem des Calciums entspricht. Da der Knochen jedoch keine äquimolaren Anteile an Carbonat und Natrium enthält (Tab.3), muß angenommen werden, daß der Einbaumechanismus (F5) zumindest nicht der einzig mögliche ist; zudem müßte ein solcher Apatit deutliche OH-Banden im IR zeigen. Die Umwandlung von OCP in CAP mittels Na_2CO_3 -Lösung durch CHICKERUR et al. (27) führte gleichfalls zu einer Abnahme von a_0 ; auch sie gelangten zum gleichen Einbaumechanismus

(F5) wie ZAPANTA-LEGEROS, jedoch wurde auch ein isolierter Na-Einbau ($\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$) als theoretische Möglichkeit in Betracht gezogen. Dieser unabhängige Einbaumechanismus ist bis jetzt nur von Hochtemperaturapatiten bekannt: HARTH (57) stellte eine Verbindung $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ mit Apatitstruktur dar. Bereits von FRANCK et al. (47) war durch Tempern verschiedener Phosphate unter CO_2 ein "Na- und CO_3 -haltiger Apatit" synthetisiert worden. Für Apatite aus wässriger Lösung werden auch komplexere Einbaumechanismen für Natrium und Carbonat genannt, wie etwa bei



Diese Mechanismen stellen jedoch lediglich Linearkombinationen verschiedener ladungsgekoppelter und unabhängiger Einbaumechanismen dar.

Die Frage nach einem Einbau von Kalium in das Apatitgitter ist bis heute nur unzureichend untersucht worden:

FRANCK et al. (48) stellten aus KNO_3 und CaHPO_4 bei 1100°C eine Verbindung $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ mit Apatitsstruktur dar; sie vermuten, daß die großen K^+ -Ionen auf Grund des Fehlens der OH-Gruppen im Gitter Platz haben. SIMPSON (123) behandelte Calcit mit M_2HPO_4 -Lösung ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$); er stellte fest, daß in Gegenwart von Natrium Apatite mit deutlich höherem Alkali- und Carbonatgehalt entstanden als in Gegenwart von Kalium; außerdem stieg der Alkaligehalt der Proben mit steigendem pH -Wert der Proben. LEGEROS (76) erhielt Kalium- und carbonathaltige Apatite durch Fällung von $\text{K}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit Ca-Acetatlösung. SIMPSON (124) führte ähnliche Fällungsreaktionen durch: die Analyse ergab, daß maximal 1-2 % aller Ca-Positionen durch K^+ -Ionen substituiert waren. Ein Einbau von K^+ mittels Ionenaustausch in den Knochenapatit wurde von PELLEGRINO und BILTZ (104) ausgeschlossen: sie fanden keine Korrelation zwischen dem K-Gehalt des Knochens und der extrazellulären Kaliumkonzentration unter verschiedenen

metabolischen Bedingungen.

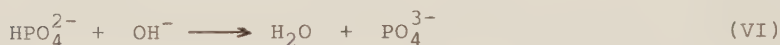
Tabelle 4 : Ionenradien nach Pauling		
Ion	$r_g(\text{pm})$	$r_e(\text{pm})$
Li^+	60	60
Na^+	95	95
K^+	133	133
Mg^{2+}	65	82
Ca^{2+}	99	118
Sr^{2+}	113	132
Ba^{2+}	135	153
Pb^{2+}	120	---
P^{5+}	34	59
C^{4+}	15	29
F^-	136	136
Cl^-	181	181
O^{2-}	140	176
r_g : Gitterradius r_e : Einwertigkeitsradius		

Die grundlegenden Schwierigkeiten bei der Analyse des Knochenminerals seien im Folgenden kurz zusammengefaßt:

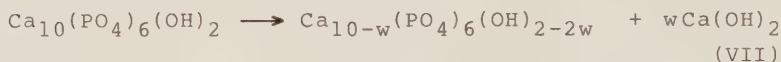
1. Das Knochenmineral stellt keinen Reinstoff dar, sondern ist ein Gemisch aus einer röntgenamorphen metastabilen Phase und einer feinkristallinen Phase mit Apatitstruktur, die starke Mischkristallbildung zeigt; letztere ist wegen ihrer geringen Kristallitgröße röntgenographisch ebenfalls schlecht erfaßbar.

2. Die chemische Analyse eines solchen Zweiphasengemisches ist in ihrer Aussagekraft stark eingeschränkt: die hohe spezifische Oberfläche ermöglicht die Adsorption einer großen Menge von Fremdionen, was zu Verfälschungen führt. Zum anderen ist eine Zuordnung der gemessenen Ionenspezies zur einen oder anderen Phase nicht möglich, da sich die jeweiligen Massenanteile nur ungenau bestimmen lassen.
3. Die Entfernung des organischen Anteils (Collagen, Kera-
tin) kann zu Veränderungen des Mineralanteils führen.
4. Die quantitative Erfassung von OH⁻-Ionen sowie der Unterscheidung von kristallographisch gebundenem oder adsorbiertem Wasser erscheint problematisch und führte bisher zu stark unterschiedlichen Ergebnissen; gerade die Konzentration der Defektstellen in C-Position wäre aber zur Ergründung der Mechanismen für die Mischkristallbildungen von Bedeutung.
5. Carbonat ist nach dem neueren Stand der Literatur als Bestandteil des Apatitmischkristalls in B-Position anzusehen (oder liegt in Form von OCPC vor). Die Frage des notwendigen Valenzausgleichs ist jedoch immer noch ungeklärt. Folgende Mechanismen sind a priori anzunehmen:
 - a) $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ (F1)
 - b) $\text{Ca}_{10-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_2$ (F5)
6. Die Rolle des Natriums im Knochenmineral hat bisher in der Literatur sehr wenig Beachtung gefunden und ist häufig als adsorbierte "Verunreinigung" angesehen worden. Das vorliegende Phasengemisch erschwert eine eindeutige Zuordnung. Das gleiche gilt für Kalium.

7. Eine quantitative Erfassung von HPO_4^{2-} -Ionen bereitet gleichfalls Schwierigkeiten. Die Bestimmung von Pyrophosphat, welches beim Erhitzen von sekundären Phosphaten entsteht (II), kann in diesem Fall nicht als exaktes Maß für HPO_4^{2-} angesehen werden: durch eventuell vorhandene OH^- -Ionen (in unbekannter Konzentration) könnte ein Teil des sekundären Phosphats schon zuvor in tertiäres Phosphat übergehen (V) und somit die Bestimmung verfälschen:



8. Defekte vom Typ SCHOTTKY können sich, falls sie auftreten, störend auf die analytische Deutung auswirken (VI):



Auf Grund des bisher gesagten erscheint es sinnvoll, sich zunächst mit der kristallinen Mischkristallphase des Knochenminerals zu beschäftigen.

1.2. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diadoche Ersatzmechanismen, die für Knochenapatit in biologischen Systemen von Bedeutung sein können, qualitativ und quantitativ durch Untersuchungen an synthetischen Apatiten zu klären.

Im Einzelnen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Durch welche(n) Mechanismen (-us) können Carbonationen in die Apatitstruktur integriert werden?
- Haben Alkaliionen (insbesondere Na^+ und K^+) einen Einfluß auf den Carbonateinbau, inwieweit können sie selbst Bestandteil des Apatitgitters sein?
- Ist die Integration obiger (und anderer) Ionen durch Ionenaustauschreaktion an synthetischem Hydroxylapatit möglich?
- Durch Glühversuche und Identifizierung eventueller Zersetzungsprodukte sollte versucht werden, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Apatitmischkristalle zu ziehen.

Am Rande sollte der Einbau anderer Fremdionen (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Halogenidionen, große Kationen) in das Apatitgitter untersucht werden.

Es wurde ferner versucht, aus den vorhandenen Ergebnissen sowie aus Literaturdaten ein Strukturmodell für den kristallinen Anteil der mineralischen Knochensubstanz herzuleiten.

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1. Verwendete Materialien und Vergleichssubstanzen

Chemikalien:

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren, wenn nicht anders angegeben, analysenrein; Tab. A1 (Anhang) zeigt eine Liste der eingesetzten Stoffe mit Angabe des Molgewichts, der Herkunft sowie der für die Versuche relevanten Verunreinigungen, sofern diese über 0,01 % lagen.

In Tab. A2 (Anhang) sind die verwendeten Lösungsmittel sowie sonstige Hilfsstoffe aufgelistet.

Alle Maßlösungen wurden unter Verwendung der oben angegebenen Chemikalien mit bidestilliertem Wasser hergestellt; sie sind in Tab. A3 (Anhang) aufgelistet.

Vergleichssubstanzen:

V1:

Unbehandelte Knochensubstanz von Rinderwirbeln, im Stahlmörser pulverisiert, durch ein 60µm-Sieb (0.06 DIN 1171) ausgesiebt und eine Woche an Luft getrocknet.

V2:

Knochensubstanz (V1), 24h an Luft bei 500°C behandelt.

V3:

Knochensubstanz (V1), 24h an Luft bei 1000°C geglüht.

V4:

Unbehandelter Zahnschmelz (60µm-Fraktion, hum.)

V5:

Unbehandelter Zahnschmelz (60µm-Fraktion, Elefant)

V6:

Mineralischer Apatit unbekannter Herkunft, vermutlich Dahllit oder Francolith (die Probe wurde mir freundlicherweise vom Institut für Mineralogie, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität München zur Verfügung gestellt).

V7:

Calciumoxid, CaO:

61.10 mg Calcit (CaCO_3 , S7) wurden in ein Platinschiffchen eingewogen und 2h bei 1000°C im Simon-Müller-Ofen geglüht. Die Rückwaage ergab 34.26mg (= 1‰ Abweichung vom theoretischen Wert). Das Röntgendiffraktogramm zeigte ausschließlich den Liniensatz des Calciumoxids (ASTM 4 - 777, s. Anhang).

2.2. Fällung von Apatiten aus wässriger Lösung

In einem 1000 ml Stehkolben wurden durch Mischung von 0.1 M Alkaliphosphat-, -carbonat-, u., o. -sulfatlösungen bestimmte Molenbrüche bezüglich obiger Anionen eingestellt (Tab. 5-8). Der p_H -Wert wurde bei Bedarf durch Zugabe von definierten Mengen an 0.1 M Alkalihydroxid oder 0.1 M Orthophosphorsäure auf den jeweils gewünschten Bereich eingestellt und das Lösungsvolumen auf 500 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Die Mischung wurde unter Rückfluß (Luftabschluß durch Gärröhrchen mit konz. Alkalihydroxidaufschlammung) zum Sieden erhitzt und anschließend über eine automatische Bürette (METROHM POTENTIOGRAPH E 436) unter Rühren eine bestimmte Menge an (Me-(II)-Nitratlösung (0.5 M, Me = Ca, Pb, Ba) innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Verhältnis von polyvalenten Anionen in der Vorlage zu divalenten Kationen in der Fällungslösung wurde mit 1.8 konstant gehalten (drei-

facher Anionenüberschuß bez. auf die Bildung von 10/6-Apatiten) (Tab. 5-8).

Die milchig-trübe Suspension wurden eine weitere Stunde unter Rückfluß gerührt und 12 h bei 70-75°C stehengelassen.

Der farblose Niederschlag wurde rasch über eine Glasfritte (G4, bei Bedarf G5) von der heißen Mutterlauge abfiltriert, mehrmals mit heißem bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120°C 3 h getrocknet. Ein Teil der Proben wurde im Vakuum (10^{-6} bar) 30 min bei 80°C nachgetrocknet. Der p_H -Wert der Mutterlauge wurde bestimmt (Tab. 5-7). Von allen Proben wurden IR-Spektren angefertigt und die Gitterparameter röntgenographisch bestimmt. Ein Teil der Bodenkörper wurde quantitativ analysiert sowie die pyknometrische Dichte bestimmt (s.u.).

2.2.1. Fällungen mit variablem CO_3/PO_4 -Verhältnis

2.2.1.1. unter Variation des Alkali-Kations

0.1 M M_3PO_4 -Lsg. und 0.1 M M_2CO_3 wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen vorgelegt ($M = Na, K, Cs$) und der p_H -Wert durch Zugabe von 0.1M MOH (wobei für M jeweils das gleiche Alkalikation wie bei den Phosphaten und Carbonaten verwendet wurde) auf ca. 12.2 angehoben, um den Einfluß von Hydrogenphosphationen möglichst gering zu halten. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 5 dargestellt.

2.2.1.2. unter Variation des p_H -Wertes

Um den Einfluß des p_H -Wertes auf den Carbonateinbau zu untersuchen, wurde bei einer Probe ($CO_3/PO_4 = 2.0$, K^+ als Gegenion) der p_H -Wert durch Zugabe von H_3PO_4 (0.1 M) zu

0.1 M K_2CO_3 -Lösung im entsprechenden Verhältnis der p_H -Wert abgesenkt (8.25).

Tabelle 5 :

Fällungsbedingungen für carbonathaltige Apatite

Probe	mMol Ca^{2+}	mMol PO_4^{3-}	mMol CO_3^{2-}	mMol M^+	CO_3/PO_4	$p_H(1)$	$p_H(2)$
K0.0	10	18	0	54	0	12.20	11.50
K0.2	10	15	3	51	0.2	12.20	11.55
K2.0	10	6	12	47	2.0	12.20	11.50
K2.0*	10	6	12	24	2.0	8.25	9.65
K2.6	10	5	13	48	2.6	12.15	11.55
K3.5	10	4	14	47	3.5	12.15	11.65
K/Na0.0	10	18	0	54 [▲]	0	12.25	11.55
Na0.0	10	18	0	54	0	12.30	11.55
Na0.2	10	15	3	51	0.2	12.25	11.50
Na2.0	10	6	12	47	2.0	12.20	11.50
Na2.6	10	5	13	48	2.6	12.20	11.55
Cs0.0	10	18	0	54	0	11.65	10.10
Cs3.0	10	6	18	54	3.0	11.55	9.90

$p_H(1)$: vor Fällungsbeginn $p_H(2)$: Mutterlauge ▲ Na/K = 1/53

2.2.2. Fällungen aus carbonatfreier Lösung bei verschiedenen p_H -Werten

Durch Zusammengeben bestimmter Mengen 0.1 M K_3PO_4 und 0.1 M H_3PO_4 wurden Lösungen unterschiedlichen p_H -Werts, aber gleicher Phosphatkonzentration ($PO_4^{3-} + HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$) hergestellt (p_H -Bereich von 6.05 bis 11.40). In einem Fall wurde 0.1 M Na_3PO_4 -Lösung anstelle von K_3PO_4 verwendet. Versuchsbedingungen s. Tab. 6.

Tabelle 6 :

Fällungsbedingungen für Apatite aus carbonatfreier Lösung

Probe	mMol Ca^{2+}	mMol PO_4^{3-}	mMol M^+	$\text{p}_\text{H}(1)$	$\text{p}_\text{H}(2)$
H-K 11	10	18	40.5	11.40	7.50
H-K 7	10	18	27.0	7.10	4.30
H-K 6	10	18	18.0	6.05	3.75
H-Na 7	10	18	27.0	7.70	5.10
$\text{p}_\text{H}(1)$: vor Fällungsbeginn			$\text{p}_\text{H}(2)$: Mutterlauge		

2.2.3. Fällungen in Gegenwart von Sulfat

0.1 M M_3PO_4 -Lösung und 0.1 M M_2SO_4 -Lösung ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) wurden in bestimmten molaren Verhältnissen vorgelegt und der p_H -Wert durch Zugabe von MOH (wobei für M jeweils das gleiche Alkalkation wie bei den Phosphaten und Sulfaten verwendet wurde) auf ca. 12.2 angehoben, um gleichzeitigen Einbau von HPO_4^{2-} -Ionen zu verhindern.

Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tab. 7 dargestellt.

Tabelle 7 :

Fällungsbedingungen für Apatite in Gegenwart von SO_4^{2-} -Ionen

Probe	mMol Ca^{2+}	mMol PO_4^{3-}	mMol SO_4^{2-}	mMol M^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{p}_\text{H}(1)$	$\text{p}_\text{H}(2)$
S-K	10	6	12	47	2.0	12.25	11.25
S-Na	10	6	12	47	2.0	12.05	11.15
$\text{p}_\text{H}(1)$: vor Fällungsbeginn			$\text{p}_\text{H}(2)$: Mutterlauge				

2.2.4. Fällung von Pb- und Ba-Apatiten

Zu je 180 ml 0.1 M K_3PO_4 -Lösung (≈ 18 M Mol) und 320 ml H_2O (bidest.) wurden in der Siedehitze (Rückflußkühler, KOH-gefülltes Gärröhrchen) innerhalb von einer Stunde insgesamt je 20 ml 0.5 M $Me(NO_3)_2$ -Lösung ($Me = Ca, Pb, Ba$) mit unterschiedlichen Molbrüchen X_{Pb} bzw. X_{Ba} zugetropft (Tab. 8). Die Aufarbeitung erfolgte analog den anderen Fällungen.

Tabelle 8 :

Fällungsbedingungen für blei- und bariumhaltige Apatite

Probe	ml 0.5M $Ca(NO_3)_2$	ml 0.5M $(Pb,Ba)(NO_3)_2$	$X_{Pb,Ba}$
Pb 0.5	10	10	0.5
Pb 1.0	—	20	1.0
Ba 0.1	18	2	0.1
Ba 0.4	12	8	0.4
Ba 1.0	—	20	1.0

2.2.5. Fällung in Gegenwart von Lithium

Zu 180 ml 0.1 M K_3PO_4 -Lösung wurden 54 ml 1 M LiOH gegeben (54 mMol Li^+ , 54 mMol K^+) und ad 500 ml mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt (Trübung infolge Bildung von Li_3PO_4). Die Fällung sowie die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.2.

2.2.6. Fällung von "ACP"

180 ml 0.1 M K_3PO_4 , 70 ml 0.1 M KOH und 250 ml bidestilliertes Wasser wurden im Eisbad auf ca. 5°C abgekühlt und dazu in einer Portion 20 ml 0.5 M $Ca(NO_3)_2$ -Lösung gegeben. Nach einer Minute wurde der Niederschlag durch eine vorgekühlte G4-Glasfritte abgesaugt, mit kaltem bidestilliertem Wasser, Isopropanol (S 34), Aceton (S 32) und Petroläther (S 36) gewaschen und mittels weiterem Durchsaugen von Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

2.3. Ionenaustausch an Hydroxylapatit

Um festzustellen, ob und inwieweit Fremdionen durch Ionenaustausch in die Apatitstruktur integriert werden können, wurde Hydroxylapatit in Elektrolytlösungen, die bestimmte Ionenspezies enthielten, gerührt.

Es wurden jeweils 1 g HAP (S11) und 50 bzw. 100 ml Elektrolytlösung verwendet (100 ml Erlenmeyerkolben, Magnetrührer).

Für die Auswertung der quantitativen Austauschversuche war die spezifische Oberfläche des verwendeten Hydroxylapatits mittels Areametermessung bestimmt worden (2.7.9)

2.3.1. Quantitative Untersuchungen zum Austausch von Phosphat gegen Carbonat

2.3.1.1. Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit

Je 1 g HAP (S 11) wurde mit 50 ml Na_2CO_3 -Lösung (0.01 M, 0.1 M, 1 M) versetzt und anschließend unterschiedlich lange bei Raumtemperatur gerührt (10', 100', 1000'). Danach wurde der Bodenkörper von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (Zentrifuge TYP UJ1S, 3000U/min.), deren Phosphatgehalt bestimmt wurde (2.7.2).

Um die Austauschrate bestimmen zu können, mußte jedoch die Löslichkeit des Hydroxylapatits berücksichtigt werden: dazu wurde eine analoge Versuchsreihe durchgeführt, bei der anstelle der Na_2CO_3 -Lösungen NaOH -Lösungen vom jeweils gleichen p_H -Wert verwendet wurden (die Löslichkeit ist p_H -abhängig) und ebenso der Phosphatgehalt der überstehenden Lösung bestimmt wurde (die Na^+ -Konzentrationen wurden durch Zugabe von festem NaCl denjenigen der Carbonatlösungen angeglichen). Die effektive Austauschrate ergibt sich somit

durch Differenzbildung der PO_4 -Gehalte in carbonathaltiger und carbonatfreier Lösung, bezogen auf die Menge an eingesetztem Phosphat (HAP):

$$X_{\text{eff}} = ((\text{PO}_4)_P - (\text{PO}_4)_O) / (\text{PO}_4)_{\text{HAP}} * 100$$

(% ausgetauschte PO_4^{3-} -Ionen)

mit $(\text{PO}_4)_P = \text{mMol } \text{PO}_4^{3-}$ in d. überst. CO_3 -Lösung

und $(\text{PO}_4)_O = \text{mMol } \text{PO}_4^{3-}$ in d. Vergleichslösung

Der Phosphatgehalt des eingesetzten HAP wurde experimentell bestimmt (s. 2.7.2)

2.3.1.2. p_H -Abhängigkeit in Gegenwart von K^+ oder Na^+

Es wurden zunächst Elektrolytlösungen unterschiedlichen p_H -Werts (10.9 - 14.0) hergestellt, die jeweils 1 Mol K_2CO_3 /l bzw. 1 Mol Na_2CO_3 /l enthielten.

Höhere p_H -Werte (< 12.5) wurden eingestellt, indem eine bestimmte Menge an 1 N KOH bzw. 1 N NaOH vorgegeben wurde und auf ein Lösungsvolumen von 50 ml mit dest. Wasser aufgefüllt wurde. Dann wurden jeweils 6.907 g festes K_2CO_3 (= 50 mMol) bzw. 5.297 g festes Na_2CO_3 (= 50 mMol) darin gelöst und der p_H -Wert gemessen.

Niedrigere p_H -werte (< 12.5) wurden eingestellt, indem zu 50 mMol K_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 in 40 ml Wasser 1 N HCl getropft und ad 50ml aufgefüllt wurde. Durch Zugabe von 1 g HAP (S11) wurde die Reaktion gestartet und anschließend 1000' bei Raumtemperatur gerührt.

Zu jeder Probe wurde ein Analogversuch in carbonatfreier Lösung bei gleichem p_H -Wert durchgeführt (s.o.), um die Löslichkeit des HAP zu bestimmen (p_H -Einstellung mittels 1 N NaOH bzw. 1 N KOH). Die Vergleichslösung wurde durch Zugabe von festem NaCl bzw. KCl auf die gleiche Alkaliionenkonzentration gebracht.

Die Probenaufarbeitung sowie die Auswertung erfolgte wie unter 2.3.1.1. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 9 dargestellt.

Tabelle 9 :					
Ionenaustausch $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-}$ — p_H -Abhängigkeit — Versuchsbedingungen					
Probe	ml 1N $\text{MOH}^{1)}$	ml 1N HCl	$\text{p}_\text{H}(1)$	$\text{p}_\text{H}(2)$	Mol M^+/l
I-K1	—	5	11.52	11.77	2.0
I-K2	—	—	12.50	12.59	2.0
I-K3	5	—	13.01	13.03	2.1
I-K4	50	—	13.88	13.92	3.0
I-Na1	—	10	10.87	10.95	2.0
I-Na2	—	—	12.20	12.32	2.0
I-Na3	5	—	13.13	13.27	2.1
I-Na4	50	—	14.00	13.98	3.0
$\text{p}_\text{H}(1)$: vor Reaktionsbeginn			$\text{p}_\text{H}(2)$: nach dem Austausch		

2.3.2. Untersuchungen zum Austausch von F^- oder Cl^- gegen OH^-

Um festzustellen ob, bzw. in welchem Ausmaß sich Halogenidionen gegen Hydroxylionen austauschen lassen, wurde je 1 g HAP (S 11) bei Raumtemperatur mit 100 ml 1 M NaF- bzw. 1 M NaCl-Lösung versetzt und der p_H -wert unter Rühren kontinuierlich aufgezeichnet (INGOLD- p_H -Glaselektrode, Typ 401/5 METROHM POTENTIOGRAPH E 436).

2.3.3. Qualitative Untersuchungen von Austauschvorgängen an Hydroxylapatit

Es wurden jeweils 50 ml verschiedener Elektrolytlösungen zu 1 g HAP (S 11) gegeben und 1000' gerührt. Die Bodenkörper wurden über eine G4-Fritte abgesaugt, gründlich mehrmals mit bidest. Wasser gewaschen und ca. 3-4h bei 140°C an Luft getrocknet. Es wurden IR-Spektren sowie zum Teil auch Röntgendiffraktogramme angefertigt (s. 2.7.) und versucht, daraus qualitative Hinweise für den Einbau bestimmter Ionen-spezies zu finden (Zusammensetzung der Elektrolytlösungen s. Tab. 10).

2.3.3.1. Austausch von Ca^{2+} gegen Na^{+} oder K^{+}

Es sollte festgestellt werden, ob in wässrigem Milieu ein Ionenaustausch von Calcium- gegen Alkaliionen stattfinden kann.

Hierzu wurde je 1 g Hydroxylapatit (S11) in Elektrolyt-lösungen (je 50 ml), die hohe Alkalikonzentrationen enthielten, je fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden ferner die p_H -Werte variiert, indem einmal die Chloride, das andere Mal die entsprechenden Hydroxide eingesetzt wurden. Die Bodenkörper wurden infrarotspektrometrisch, insbesondere auf Änderungen der OH-Schwingungsbanden gegenüber dem Ausgangsprodukt, untersucht.

Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tab.10 dargestellt.

2.3.3.2. Austausch von Ca^{2+} gegen Pb^{2+} , Ba^{2+} oder Mg^{2+}

Es wurde versucht, Calcium im wässrigen System gegen die größeren Kationen Pb^{2+} und Ba^{2+} auszutauschen; ein Einbau dieser Ionen in das Apatitgitter müßte sich in einem deutlichen Anstieg der Gitterkonstanten bemerkbar machen. Ferner wurde versucht, Ca^{2+} gegen Mg^{2+} auszutauschen.

Es wurde je 1 g HAP (S 11) in 50 ml 1 M Bleiacetat-, Magnesiumchlorid bzw. Bariumchloridlösung bei Raumtemperatur je 10 Tage gerührt. Nach dem Absaugen und Waschen mit bidestilliertem Wasser wurden die Bodenkörper bei 140°C an Luft getrocknet. Da die Produkte sehr breite Röntgeninterferenzen zeigten, wurden sie zur Verbesserung der Kristallinität 2h bei 700°C gegläht und erneut Röntgendiffraktogramme zur Bestimmung der Gitterkonstanten angefertigt.

Tabelle 10 :

Versuchsbedingungen für den Austausch Ca^{2+} gegen $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ an HAP

Probe	g HAP (S11)	mg MCl in 50 ml	mg MOH in 50 ml	Mol M^{+}/l	p_H
Na/Cl	1.000	17.55	—	6.0	6.15
Na/OH	1.001	—	12.00	6.0	>14
K/Cl	1.000	22.37	—	6.0	6.20
K/OH	1.000	—	16.83	6.0	>14

2.4. Darstellung von Carbonatapatit aus Calcit

Es wurde versucht, entsprechend einer Vorschrift von ROMO (115) durch Umsetzung von Calcit mit wässriger alkalischer Phosphatlösung einen carbonathaltigen Apatit darzustellen. Im Gegensatz zur Originalvorschrift wurden jedoch nicht die

Kalium-, sondern die Natriumsalze eingesetzt.

Eine Suspension von 500 mg ($\hat{=}$ 5 mMol) Calcit (S 7), 10ml bi-destilliertem Wasser, 50 ml 0.2 M NaH_2PO_4 -Lösung (= 10 mMol PO_4) und 60 ml 1 N NaOH wurde bei 95°C 48h bzw. 96h unter Rückfluß gerührt. Nach Absaugen des Rückstands von der heißen Mutterlauge wurde diese zur vollständigen Entfernung fester Rückstände zentrifugiert (3000 U/min.) und die Verdünnung für den Phosphatetest hergestellt (2.7.2.); durch Differenzbildung des Phosphatgehalts der Mutterlauge von demjenigen der Ausgangslösung wurde die Menge an Phosphat im Bodenkörper ermittelt. Der Rückstand wurde mehrfach mit heißem bidestilliertem Wasser gewaschen und bei 140°C an Luft getrocknet. Es wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt, um die Vollständigkeit der Reaktion zu prüfen und die Gitterkonstanten zu bestimmen; ferner wurde der Rückstand IR-spektrometrisch untersucht.

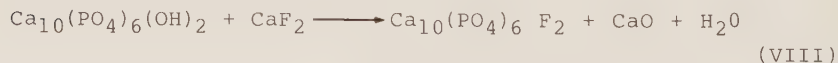
Probenbezeichnung:

CAP-R48

CAP-R96

2.5. Thermische Darstellung von Fluorapatit aus HAP

Es sollte versucht werden, einen Fluorapatit durch stöchiometrische Umsetzung von Hydroxylapatit mit Calciumfluorid mittels Sintern bei 1000°C zu erhalten:



10.04 g ($\hat{=}$ 10 mMol) HAP (S 11) und 0.78 g ($\hat{=}$ 10 mMol) CaF_2 (S8) wurden in einer Achatschale gründlich verrieben, anschließend mit wenig Wasser angeteigt und in einen Platintiegel gepresst. Die Mischung wurde 48 h bei 1000°C im Simon-Müller-Ofen gegläht. Von dem leicht hellblauen! Pro-

dukt (FAP-T) wurde ein Röntgendiffraktogramm sowie ein IR-Spektrum angefertigt. Da offenbar größere Mengen an CaO entstanden waren, wurde das Produkt mit Wasser im Soxhlett behandelt und der p_H -Wert der Waschfraktionen in bestimmten Zeitabständen kontrolliert. Nach ca. zwei Tagen ($\approx$ 50 Waschfraktionen zu je 200 ml) lag der p_H unter 9.0. Der Rückstand wurde bei 140°C an Luft getrocknet und erneut röntgenographisch und IR-spektrometrisch untersucht. (FAP-T₁)

2.6. Thermisches Verhalten von natürlichen und synthetischen Apatiten

Es wurde versucht, durch thermische Behandlung verschiedener Apatite sowie anschließende Identifizierung von eventuellen Zersetzungsprodukten Rückschlüsse auf die ursprüngliche Zusammensetzung zu ziehen; diese Methode wird als Derivatographie bezeichnet (102). Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, daß stöchiometrischer Hydroxylapatit bis etwa $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ thermodynamisch stabiler ist als alle Mischkristallzusammensetzungen mit Apatitstruktur (65, 113) und sich somit bevorzugt bilden wird.

Ist das Ca/P-Verhältnis der Ausgangsverbindung < 1.67 (=HAP), so sollte beim Glühen neben HAP eine Ca-ärmere Phase wie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) oder $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entstehen (74, 111).

Ist umgekehrt das ursprüngliche Ca/P-Verhältnis > 1.67 , so sollten zusätzlich Ca-reichere Phasen wie CaO (oder $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$) entstehen (77, 102):

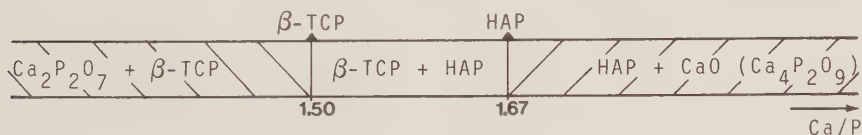


Abbildung 7:

Erwartungsprodukte beim Glühen nichtstöchiometrischer Apatite

2.6.1. Sinterversuche

Untersucht wurden folgende Proben:

- a) unbehandeltes Knochenmaterial
- b) Apatit, aus carbonatfreier Lösung gefällt (K0.0)
- c) Apatit, aus carbonathaltiger Lösung gefällt (K2.0, Na2.0)
- d) "Hydroxylapatit" (S 11)
- e) carbonathaltiger Apatit aus HAP (S 11) durch Ionenaustausch (CAP-I, 1000 min. in 1m Na₂CO₃)
- f) carbonathaltiger Apatit nach ROMO (115) (CAP-R96)

Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 500-1000°C im Simon-Müller-Ofen an Luft geglüht und im Ofen abkühlen gelassen; die Reaktionszeiten und -temperaturen sind in Tab. 11 angegeben.

Die Identifizierung der entstandenen Phasen erfolgte röntgenographisch und zum Teil IR-spektrometrisch (CaO läßt sich in geringen Spuren durch seine deutliche Oberflächen-OH-Bande im IR besser nachweisen).

Bei Probe S 11 wurde zudem der Glühverlust bei 1000°C durch Wägung bestimmt.

Die Proben CAP-I und CAP-R96 wurden im Bereich von 500-800°C in 100°C-Intervallen geglüht und jeweils infrarotspektrometrisch auf Intensitätsänderungen insbesondere der C-O- und O-H-Schwingungsbanden untersucht.

2.6.2. Druck-Temperatur-Zersetzungsprofile

Durch lineares Hochheizen von Raumtemperatur auf 1000°C im Hochvakuum und Registrierung des Druckes wurde untersucht, in welchem Temperaturbereich Festkörper-Gas-Reaktionen auftreten (H₂O-, CO₂-Abspaltung).

Es wurden die gleichen Proben wie unter 2.6.1. untersucht.

Durchführung:

Jeweils ca. 100 mg der Proben wurden in einem Quarzschiffchen eingewogen und in einem Quarzrohr auf ca. 10⁻⁸ bar evakuiert; sodann wurde mittels eines konzentrisch um das Quarzrohr befindlichen Widerstandsofens linear mit 5°/min. aufgeheizt und der Druck sowie die Temperatur auf einem X-X-t Schreiber registriert (Abb. 8). Die Probentemperatur war zuvor mittels Pyrometer im Bereich um 1000°C gemessen worden und mit dem Anzeigeinstrument des Thermoelements verglichen worden: die Abweichung betrug nicht mehr als 10 - 15°C.

Tabelle 11 :

Reaktionsbedingungen für die Glühversuche

Probe	Temperatur (°C)	Zeit(h)
S 11	450;700;1000	je 24
V 1	1000	24
CAP-I	500;600;700;800	je 24
CAP-R	500;600;700;800	je 24
K 0.0	800	24
K 2.0	800	24
Na0.0	800	24

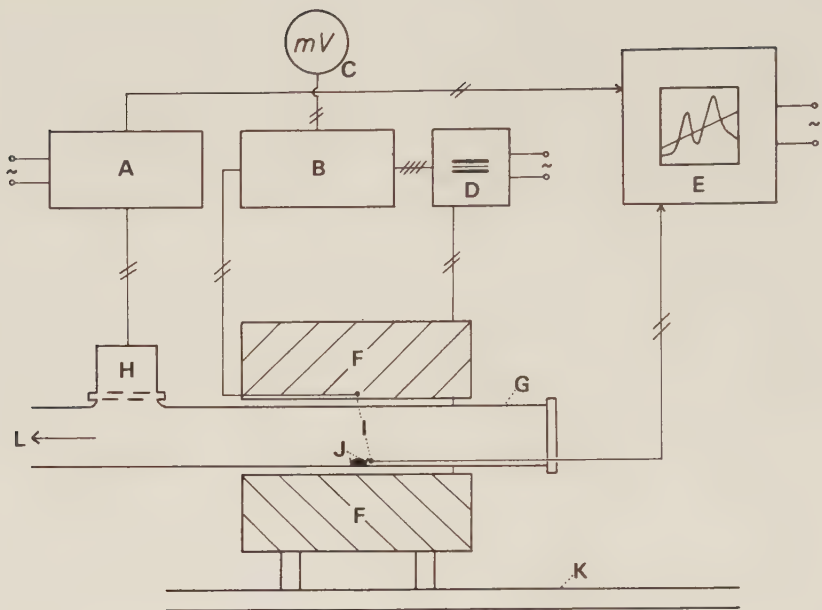


Abbildung 8:

Meßanordnung zur Aufzeichnung der Drucktemperaturprofile

A Druckanzeigegerät	G Quarzrohr
B Temperaturprogramm	H HV-Druckmeßröhre
C Temperaturanzeige	I PtRh/Pt-Thermoelemente
D Trafo	J Probe im Quarzschiffchen
E X-X-t-Schreiber	K bewegliche Ofenschiene
F Widerstandsofen	L Hochvakuumanlage

2.6.3. Hochtemperaturdiffraktometrie

Es wurde versucht, die thermische Bildung von β -TCP bei CA-Defektapatiten röntgenographisch zu verfolgen, um Aussagen über die Umwandlungstemperatur sowie über mögliche Zwischenstufen zu erhalten.

Als Substrat diene Probe S11 ("Hydroxylapatit"). Zu diesem Zweck wurde ein computergesteuertes Hochtemperatur-Guinier-Diffraktometer (HUBER 644, Abb. 9) verwendet: über Rechner-eingabe (HP 86B) kann ein Temperaturprogramm vorgegeben werden, ferner die Aufnahmebedingungen wie Winkelbereich, Zeitkonstante, Goniometergeschwindigkeit; das Goniometer wird hierbei über einen Schrittmotor angesteuert, wobei die minimale Schrittweite $0.001^{\circ} 2\theta$ beträgt. Die aufgenommenen Diffraktogramme werden zunächst direkt auf den Bildschirm ausgegeben und können zur späteren Bearbeitung (s.u.) auf Disketten abgespeichert oder der Bildschirminhalt direkt auf einem Nadeldrucker ausgegeben werden. Die Betriebssoftware erlaubt ferner eine Spreizung der Diagramme bis zu einer lateralen Maximalauflösung von 0.001° sowie Streckungen; außerdem ist eine Routine zum Aufsuchen der exakten Peakpositionen vorhanden.

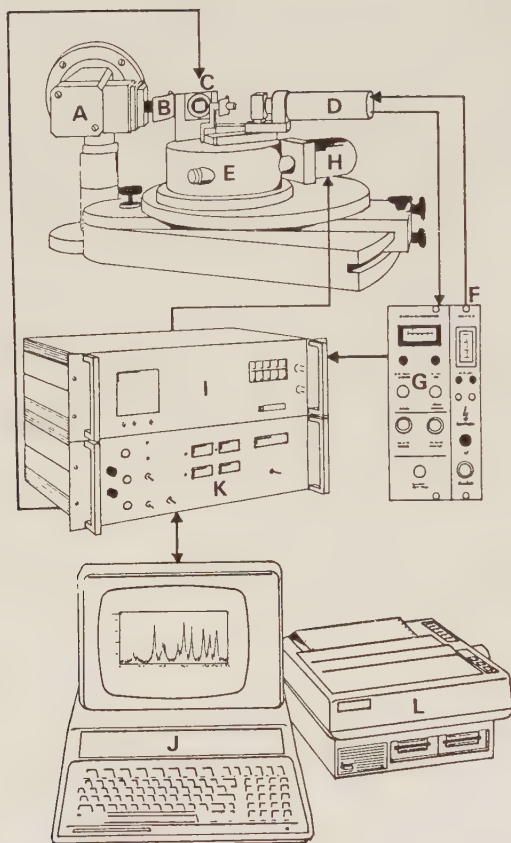


Abbildung 9:

Meßanordnung am HUBER-644-Hochtemperatur-Guinier-Diffraktometer

- | | | | |
|---|-------------------------|---|--------------------------|
| A | Mo-Röntgenröhre | G | Ratemeter, Signalverst. |
| B | Monochromator | H | Schrittmotor |
| C | Probenheizung/Probe | I | Schrittmotorsteuerung |
| D | Zählrohrdetektor | J | HP-86B-Rechner |
| E | Goniometer | K | Temperatursteuerung |
| F | Hochspannungsversorgung | L | Nadeldrucker, Floppydisk |

Mit Hilfe eines zuvor aufgenommenen Germanium-Kalibrierstandards wurde eine automatische Winkelkorrektur vorgenommen, um geometrische Abweichungen bezüglich tangentialer Positionsverschiebung der Probe auf dem Rowlandkreis zu kompensieren: die anguläre Abweichung $\Delta\theta$ der gemessenen Probe vom theoretischen Wert (Abb. 10) wurde von den primär gemessenen θ -Werten bei der eigentlichen Probenmessung subtrahiert und die derart korrigierten Winkel in die entsprechenden d-Werte umgerechnet.

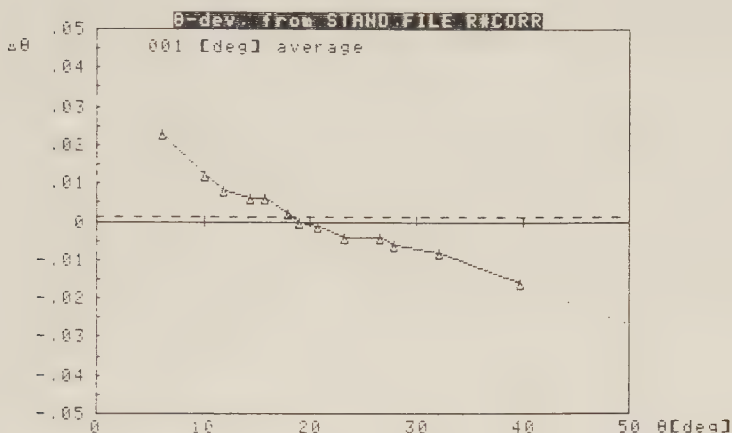


Abbildung 10:

Gemessene Abweichungen $\Delta\theta$ beim Germaniumstandard in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

Durchführung:

Die (auf 60 μm gesiebte) Probe wurde ohne Standard in einem rotierenden Quarz-Markröhrchen im Strahlengang mittels Zentriervorrichtung justiert; es wurden im Bereich von 375 - 750°C in Intervallen von 75°C jeweils Diffraktogramme im Winkelbereich von 4 - 14° θ (Mo - $K\alpha$) aufgenommen; dabei wurde eine Integrationszeit von 3 sec bei einer Schrittweite von 0.01° θ gewählt. Die mittels Peak-Suchroutine gefundenen θ -Winkel wurden wie oben angegeben korrigiert. Die genauen

Aufnahmebedingungen sind in 3.8.3. zusammengestellt. Da sich das Thermoelement etwas unterhalb der Probe und nicht exakt im Zentrum der Heizsymmetrie befand, muß angenommen werden, das die Probentemperatur um ca. 70°C höher liegt als die jeweils angegebene Meßtemperatur (122).

2.6.4. Resorption von Wasser

Ziel des folgenden Versuchs war es, die Menge an reversibel adsorbierbarem Wasser beim verwendeten "Hydroxylapatit" (S11) zu bestimmen.

Auf Grund der TG/DTG-Messungen (s. 3.1.1.) kann davon ausgegangen werden, daß längeres Ausheizen bei 150°C an Luft zur vollständigen Entfernung von physi- und chemisorbiertem Wasser ausreichend ist.

Eine bestimmte Menge der Probe wurde hierzu in einer Glasschale 14h bei 150°C im Trockenschrank ausgeheizt. Anschließend wurde die zeitliche Massenzunahme auf der METTLER-H15-Waage verfolgt.

Eine entsprechende Leermessung der Glasschale ergab nach 10 min hundertprozentige Gewichtskonstanz.

Es wurde versucht, die Adsorptionskinetik nach den Langmuirschen Vorstellungen zu entwickeln und im Zeitgesetz auf $t = 0$ zu extrapolieren:

$$\Delta m(t) \rightarrow \Delta m(0) \quad (\% \text{ ads. } \text{H}_2\text{O})$$

Nach Langmuir ist die Adsorptionsgeschwindigkeit v_{ad} proportional zum Gaspartialdruck p_r und dem noch unbelegten Teil der Oberfläche (bei $T = \text{const.}$):

$$v_{\text{ad}} = k p_r (1 - \theta)$$

mit θ = belegter Oberflächenanteil

Setzt man voraus, daß die Probe nach 10 min (1. Meßpunkt) weitgehend abgekühlt war und ferner der Wasserdampfpartialdruck während des Meßzeitraums konstant blieb, so gilt:

$$v_{ad} = k_1 \cdot (1 - \theta) \quad (1)$$

Unter Berücksichtigung der Desorptionsgeschwindigkeit

$$v_{de} = k_2 \cdot \theta \quad (2)$$

ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit:

$$v = d\theta/dt = k_1 - (k_1 + k_2) \cdot \theta \quad (3)$$

Da die Meßgröße $\Delta m = ((m_0 - m(t))/m_0) \cdot 100$ unter der Voraussetzung vollständiger Desorption direkt proportional zum noch freien Teil der Oberfläche ist,

$$\Delta m = k_3 \cdot (1 - \theta) \quad (4)$$

gilt:

$$-d\Delta m/dt = k_1 - (k_1 + k_2) \cdot (1 - \Delta m/k_3) = -k_2 + \frac{k_1 + k_2}{k_3} \cdot \Delta m \quad (5)$$

Die Integration der Differentialgleichung in den Grenzen $t(0) = 0$ und $t(i) = t$ ergibt:

$$m(t) = \left[\frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 + k_2} \cdot t + C \right] \cdot e^{-\frac{k_1 + k_2}{k_3} \cdot t} \quad (6)$$

mit $C = \Delta m(0)$

Berücksichtigt man ferner eine mögliche Abnahme der spezifischen Oberfläche durch den Ausheizprozeß, so ändert sich Gleichung (6) lediglich um eine additive Konstante, da ein

entsprechender Teil des zuvor desorbierten Wassers nun nicht mehr re-adsorbiert werden kann:

$$\Delta m(t) = d + \left[\frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 + k_2} \cdot t + C \right] \cdot e^{-\frac{k_1 + k_2}{k_3} \cdot t} \quad (6a)$$

Somit ergibt sich für $\Delta m(0)$:

$$\Delta m(0) = C + d$$

Durch Einsetzen mehrerer Meßwertpaare $(t_i, \Delta m_i)$ in (6a) und anschließende Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate lassen sich die Koeffiziententerme $-(k_1 + k_2)/k_3$ und $k_2 \cdot k_3 / (k_1 + k_2)$ sowie die Koeffizienten C und d optimieren. Aus der Randbedingung $0 \leq \theta \leq 1$ ergibt sich ferner, daß auch $k_3 = C + d$.

Somit lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 separieren und berechnen.

2.7. Analytische Verfahren

2.7.1. Thermogravimetrie (H₂O- und CO₂-Bestimmung)

Zur quantitativen Bestimmung des Wasser- und Carbonatgehaltes wurden jeweils etwa 20 mg der Proben K0.0 - K2.0 und Na0.0 - Na2.0 in einem Quarztiegelchen mit Henkel in einer Thermowaage (CAHN, RG ELECTROBALANCE, Abb. 11) an Luft auf 900°C linear aufgeheizt (Aufheizgeschwindigkeit: 0.5°/min.).

Die Temperatur sowie die Probenmasse wurden auf einem X-Y-Schreiber (LINSEIS, Typ LY 1800) aufgezeichnet; die Ablesegenauigkeit bezüglich der Masse betrug $\pm 25 \mu\text{g} \approx 0.1 \%$ bezogen auf die Einwaage. Die Temperaturstuerung erfolgte mittels eines LINSEIS-TG-Steuergerätes.

Vorversuche durch intervallweises Aufheizen hatten gezeigt, daß die Abspaltung von Wasser in mehreren Stufen abläuft und bei 400 °C vollständig abgeschlossen ist; dies deckt sich mit den Ergebnissen von PAULIK et al. (102) und LEGEROS et al. (79).

Die Decarboxylierung beginnt bei ca. 515°C; bei ca. 880°C wird Gewichtskonstanz erreicht. Somit konnten die Massendifferenzen sehr gut ausgemessen und der H₂O- bzw. CO₂-Abspaltung zugeordnet werden.

Zur Auswertung wurden die Einwaagen bezüglich des Massenverlustes durch Wasser korrigiert:

$$m_k = m_o - m_{\text{H}_2\text{O}}$$

Dabei wurde keine Unterscheidung zwischen adsorbiertem und im Gitter integriertem Wasser getroffen, d.h., m_k ist die Einwaage an völlig wasserfreiem Apatit.

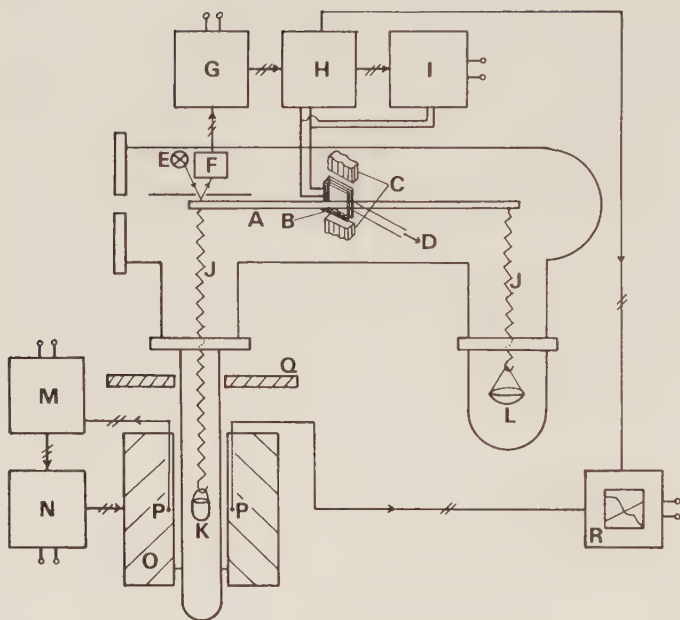


Abbildung 11:

CAHN-Waage -- Schematischer Versuchsaufbau für die thermogravimetrischen Messungen

A	Wägebalken	J	Quarzfedern
B	Spule	K	Probe
C	Permanentmagnet	L	Gegengewicht
D	Halterung	M	Temperaturprogramm
E	Lampe	N	Trafo
F	Fotoelektr. Abtastung	O	Widerstandsofen
G	Verstärker	P	PtRh/Pt-Thermoelement
H	Widerstandsnetzwerk	Q	Asbest-Abschirmung
I	Kraftsystem	R	X-X-t-Schreiber

Für jede Probe wurde ein Massenkorrekturkoeffizient f gebildet:

$$f = m_k / m_o$$

Mit diesem Faktor wurden auch die Einwaagen für die Kationen- und Phosphatanalysen korrigiert; damit konnte ein Einwaagefehler auf Grund unterschiedlicher Probenentwässerung beim Trocknen vermieden werden.

Der Gehalt an Carbonat ergibt sich nach:

$$\text{Gew. \% CO}_3 = (m_{\text{CO}_3} * M_{\text{CO}_3} * 100) / (m_k * M_{\text{CO}_3})$$

$$\text{Mit } M_{\text{CO}_3} = 60.009 \text{ (Molmasse)}$$

$$\text{und } M_{\text{CO}_2} = 44.010 \text{ (")}$$

erhält man:

$$\text{Gew. \% CO}_3 = 136.35 * m_{\text{CO}_2} / m_k$$

bzw.

$$\text{mol CO}_3 / \text{mg} = m_{\text{CO}_2} / (44.01 * m_k)$$

Proben, die neben Carbonatapatit Aragonit enthielten (K2.6, K3.5, Na2.6), konnten nicht auf ihren Carbonatgehalt (der Apatitphase) untersucht werden, da die thermische Zersetzung des Aragonits bereits vor der vollständigen Decarboxylierung des Apatits beginnt und somit eine Zuordnung nicht möglich ist.

2.7.2. Photometrische Bestimmung von Phosphat

Prinzip:

Der Phosphatgehalt einer Lösung läßt sich photometrisch auf Grund der Absorption eines reduzierten Molybdato-phosphat-heteropolyanions bei 820 nm sehr genau bestimmen:



Die angewandte Methode nach CHEN et al. (26) zeichnet sich gegenüber der geläufigen Phosphatbestimmung nach FISKE-SUBBARROW durch eine achtmal so hohe Empfindlichkeit sowie durch eine höhere Stabilität des entstehenden Farbkomplexes aus; die Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verhindert ferner eine weitere Reduktion des obigen Heteropolyanions, sodaß in beliebigem Überschuß an Reduktionsmittel gearbeitet werden kann, ohne dadurch Absorptionsänderungen zu erhalten.

Da in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wird, werden durch die Methode sämtliche Dissoziationsstufen der Orthophosphorsäure erfaßt.

Verwendete Lösungen:

Reagens: 20 ml 6n H_2SO_4 (L27)
40 ml bidest. Wasser
20 ml 2,5 %ige Ammoniummolybdatlösung (L30)
20 ml 10 %ige Ascorbinsäurelösung (L31)

Standard: 10 μg PO_4 /ml

(eine Lösung von 1.4530 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O \hat{=} 1.0000$ g PO_4 /l H_2O wurde 1/100 mit bidest. Wasser verdünnt)

Die Reagenslösung wurde mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt. Alle im Test verwendeten Glasgefäße wurden 24h mit 0.01 N Na-EDTA-Lösung behandelt und anschließend gründlich mit heißem bidest. Wasser nachgespült.

Probenaufbereitung:

Jeweils ca. 100 mg der Proben K0.0 - K2.0 und Na0.0 - Na2.0 wurden eingewogen und nach Zugabe von 1 ml rauchender HCl (S 28) in Meßkolben mit bidest. Wasser ad 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde je 1 ml entnommen (Enzympipette, 1 +/- 0.01 ml) und ad 50 ml mit Wasser verdünnt.

Eichkurve:

Jeweils x ml Standard ($x = 0-5$) wurden mit $(5-x)$ ml Wasser und 5 ml Reagens versetzt und in verschlossenen (Parafilm) Reagentgläsern 2 h bei 40°C im Dunkeln stehengelassen. Nach dem Erkalten und gründlichem Durchmischen wurde die Extinktion gegen den Leerwert ($x = 0$) bei 820 nm in 10 mm-Plastikküvetten (RATIOLAB) gemessen. Die Meßtemperatur betrug 22.0°C. Jede Probe wurde zweimal gemessen. Die Extinktionswerte wurden gegen den Phosphatgehalt aufgetragen und mittels eines BASIC-Programms eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt. Der Fehler bezüglich des Phosphatgehalts (Einwaage, Pipettierfehler) wurde hierbei vernachlässigt (Abb. A6, Tab. A10).

Messung:

a) Phosphatgehalt der Fällungsprodukte

Je 2 ml Probenverdünnung, 3 ml Wasser und 5 ml Reagens wurden wie oben beschrieben behandelt und die Extinktion gegen den Leerwert bei 820 nm gemessen. Jede Messung wurde zweimal durchgeführt und der Mittelwert aus den Extinktionswerten gebildet.

Die Messungen wurden mit einem Spektralphotometer, Typ PMQII (CARL ZEISS) durchgeführt.

Auswertung:

Durch Einsetzen der gemittelten Extinktionswerte in die Gleichung der linearen Regression wurde der Phosphatgehalt

in den Testlösungen ermittelt. Der Phosphatgehalt der Proben errechnet sich daraus wie folgt:

$$\text{Gew.}\% \text{ PO}_4 = (p_t \cdot d) / (10 \cdot m_k)$$

p_t : $\mu\text{g PO}_4$ im Test

d : Verdünnungsfaktor

m_k : korrigierte Masse (mg)

mit $d = 2500$ ($= 25 \cdot 100$) ergibt sich:

$$\text{Gew.}\% \text{ PO}_4 = 250 \cdot p_t / m_k$$

Der molare Gehalt, bezogen auf 1mg Apatit, ergibt sich nach:

$$\mu\text{mol PO}_4 / \text{mg} = (p_t \cdot d) / (M_{\text{PO}_4} \cdot m_k)$$

mit M_{PO_4} (=Molmasse) = 94.971 erhält man:

$$\mu\text{mol PO}_4 / \text{mg} = 26.324 \cdot p_t / m_k$$

b) Phosphatgehalt der Lösungen nach dem Ionenaustausch
(2.3.1.)

Von der überstehenden Lösung (50 ml) wurde je 1 ml entnommen und 1/50 mit Wasser verdünnt; davon wurden je 5 ml im Test eingesetzt. Jede Messung wurde nur einmal durchgeführt.

Der Gesamtphosphatgehalt der Lösung ergibt sich nach:

$$\mu\text{Mol PO}_4 = p_t \cdot d / M_{\text{PO}_4}$$

p_t : $\mu\text{g PO}_4$ im Test

d : Verdünnungsfaktor

M_{PO_4} : Molmasse von PO_4

mit $d = 500$

und $M_{\text{PO}_4} = 94.97$

ergibt sich:

$$\mu\text{Mol PO}_4 = 5.2648 \cdot p_t$$

c) Phosphatbestimmung zu 2.4

Von der vom Bodenkörper abzentrifugierten Lösung (120 ml) wurde je 1 ml entnommen und 1/1000 mit Wasser verdünnt; davon wurden je 5 ml im Test eingesetzt. Jede Messung wurde zweimal durchgeführt und der Mittelwert der Extinktionswerte gebildet. Der Phosphatgehalt der Lösung berechnet sich somit nach:

$$\text{mMol PO}_4 = p_t \cdot d / (1000 \cdot M_{\text{PO}_4}) = 0.2527 \cdot p_t$$

2.7.3. Ionenaustauschtitration zur Bestimmung der Kationenladungsäquivalente

Prinzip:

Eine Lösung kann auf ihren Gesamtgehalt an Kationen untersucht werden, indem sie durch einen Kationenaustauscher (H^+ -Form) geschickt wird und die Protonenäquivalente vor und nach dem Ionenaustausch durch Titration bestimmt werden; die Differenz ergibt den Gehalt an Kationenladungsäquivalenten.

Durchführung:

Jeweils ca. 100 mg der Proben K0.0 - K2.0 und Na0.0 - Na2.0 wurden in 3 ml 1 N HCl aufgelöst und ad 50 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Davon wurden je 2 ml gegen 0.01 N NaOH (S 38, 1 ml = 10 uval H^+) auf den Umschlagspunkt der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$) titriert.

Weitere 25 ml ($< 20 \text{ mg Ca}^{2+}$) wurden durch eine Kationenaustauschersäule (Länge 45 cm, $\varnothing = 14 \text{ mm}$) geschickt; der Austauscher (S 41) war zuvor durch mehrfache Behandlung mit 5 N HCl in die H^+ -Form gebracht worden (gründl. Nachwaschen m. bidest. Wasser!); die Austauschermenge betrug 94,7 g (feucht) entsprechend ca. 425 mVal. Es wurden vier Portionen von je 50 ml bidest. Wasser zugegeben und das Eluat ad 250ml

mit bidest. Wasser aufgefüllt (p_H -Test!). 10 ml des Eluats wurden mit 0.01 N NaOH auf den Umschlagpunkt (H_3PO_4/H_2PO_4) titriert. Die Titrationsen erfolgten vollautomatisch (METROHM-Titrierstand POTENTIOGRAPH E 436) nebst Aufzeichnung der Titrationskurve. Der exakte Umschlagpunkt wurde durch Anlegen zweier paralleler Tangenten und Konstruktion der Mittelparallelen bestimmt. Jede Titration wurde zweimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Die Summe der Ladungsäquivalente an Ca^{2+} und Na^+/K^+ ergibt sich aus der Zunahme der Protonenäquivalente nach dem Ionenaustausch, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen:

$$mVal (Ca^{2+} + M^+) = 500 a_2 - 250 a_1$$

mit

a_1 : Verbrauch an 0.01 N NaOH vor den Ionenaustausch (ml)

a_2 : Verbrauch an 0.01 N NaOH nach dem Ionenaustausch (ml)

Zum Austauscher wurde sodann ca. 300 ml 5 N HCl gegeben, 250 ml Eluat aufgefangen und mit diesem eine photometrische Ca^{2+} -Analyse durchgeführt (s.u.).

Um festzustellen, ob die Ca^{2+} -Ionen vollständig aus dem Austauscher entfernt werden, wurde zuvor ein Eluationsprofil angefertigt:

50.0 mg $CaCO_3$ (S7) ($\approx$ 20.0 mg Ca) wurden in 1.5 ml 1 N HCl gelöst, ad 25 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt und quantitativ auf die Austauschersäule gegeben. Es wurde mit 250 ml bidest. Wasser nachgewaschen und anschließend portionsweise 5 N HCl zugegeben. Dabei wurden 12 Fraktionen zu je 25 ml aufgefangen und einer photometrischen Ca^{2+} -Analyse unterzogen. Das Eluationsprofil zeigte, daß 250 ml 5 N HCl ausreichend sind, um 20 mg Ca^{2+} vollständig zu eluieren (Abb. 12, Tab. A 12).

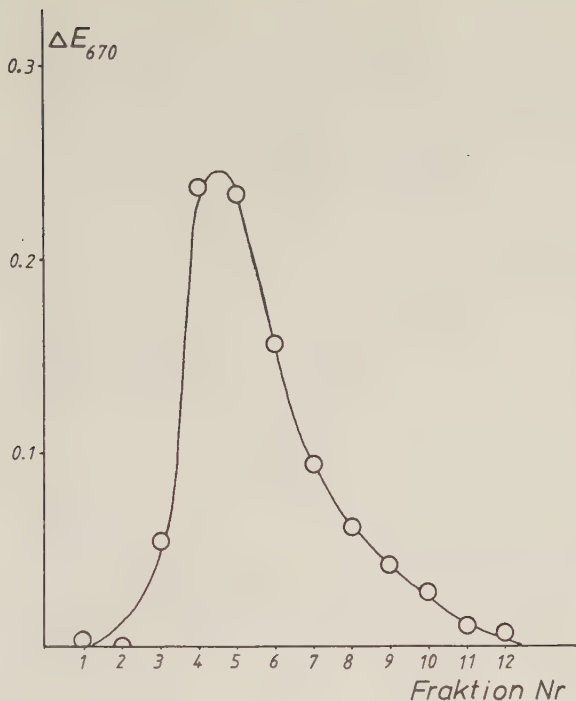


Abbildung 12:

Elutionsprofil des Kationentauschers (S41) für Ca^{2+} gegen 5N HCl (1 Fraktion = 25 ml)

2.7.4. Photometrische Bestimmung von Calcium

Prinzip:

Die rotviolette Lösung von 1,2,5,8-Tetrahydroxianthrachinon bildet mit Ca^{2+} -Ionen einen blauvioletten Farbkomplex, der bei 670 nm ein Absorptionsmaximum besitzt (143). Die Messung erfolgt in 5 cm-Küvetten im Spektralphotometer PMQII (CARL ZEISS). Obwohl hier das Lambert-Beersche Gesetz nur beschränkte Gültigkeit hat, läßt sich im Konzentrationsbereich von 0.5 - 1.5 mg Ca^{2+} /l die Eichkurve in guter Näherung als Gerade darstellen.

Da Vorversuche gezeigt hatten, daß Phosphat die Bestimmung beeinträchtigt, wurde die vorliegende Methode (Abtrennen des Phosphats durch Ionenaustausch) zur kombinierten Kationenanalyse gewählt. Der Versuch einer Bestimmung von Ca^{2+} mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) führte zu einer zu großen Meßwertstreuung, ebenso wie eine Ca-Bestimmung durch EDTA-Titration.

Verwendete Lösungen:

1%ige Na_2SO_4 -Lösung (L34) und 1 N NaOH (L29) wurden im Verhältnis 1/1 gemischt.

1,2,5,8-Tetrahydroxianthrachinonlösung (L35)

Standard:

Insgesamt 7 Lösungen, die zwischen 4 und 10 mg Ca^{2+} enthielten, wurden hergestellt, indem bestimmte Mengen CaCO_3 (S 7) jeweils ad 100 ml mit 5 N HCl (L26) aufgefüllt wurden (Tab. All).

Eichkurve:

Mittels einer Kolbenhubpipette (BRAND, TRANSFERPETTOR, Typ Digital, Fehler $\pm 0,5\%$) wurden je 200 μl der Standardlösungen zu je 20 ml Wasser und 2.5 ml NaOH/ Na_2SO_4 -Lösung gegeben (PE-Becherglas). Nach Zugabe von genau 1 ml Reagenslösung wurde gründlich umgerührt und die Extinktion bei 670 nm nach 1 min. gemessen (Meßtemperatur: $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Als Leerwert wurden 200 μl 5 N HCl in 20 ml bidest. Wasser und 2.5 ml NaOH/ Na_2SO_4 -Lösung verwendet. Jede Messung wurde zweimal durchgeführt. Durch Auftragen der Extinktionswerte gegen die Ca^{2+} -Gehalte wurde eine Eichkurve erstellt (Abb.A7, Tab. All). Die Messungen wurden in einem Spektralphotometer, Typ PMQ II (ZEISS) durchgeführt.

Messung:

Für die Ca^{2+} -Bestimmung wurden die Eluate der Proben K0.0 - K2.0 und Na0.0 - Na2.0 aus 2.7.3. verwendet (je 250 ml, s.o.), ferner die 25 ml-Fraktionen zur Bestimmung des

Eluationsprofils der Austauschersäule (s.o.). Es wurden je 200 µl (zur Bestimmung des Eluationsprofils je 100 µl) des unverdünnten Eluats zu jeweils 20 ml bidest. Wasser und 2.5 ml NaOH/Na₂SO₄-Lösung gegeben und die Messung wie oben angegeben durchgeführt.

Jede Messung erfolgte zweimal, die gemessenen Extinktionswerte wurden gemittelt. Die Auswertung erfolgte durch direktes Ablesen der Ca²⁺-Gehalte aus der Eichkurve. Der Gehalt an Ca²⁺ der Proben K0.0 - K2.0 und Na0.0 - Na2.0 errechnet sich daraus wie folgt:

$$\text{Gew.}\% \text{ Ca}^{2+} = (\text{Ca}_t * d) / (10 * m_k) \quad \text{Ca}_t: \mu\text{g Ca}^{2+} \text{ im Test}$$

d : Verdünnungsfaktor

m_k : korrigierte Masse (mg)

mit d = 2500 (= 2*1250) ergibt sich:

$$\text{Gew.}\% \text{ Ca}^{2+} = 250 \text{ Ca}_t / m_k$$

Der molare Gehalt, bezogen auf 1 mg Apatit, ergibt sich nach:

$$\mu\text{gA Ca}^{2+}/\text{mg} = (\text{Ca}_t * d) / (M_{\text{Ca}} * m_k)$$

Mit M_{Ca} = 40.08 (Atomgewicht) erhält man:

$$\mu\text{gA Ca}^{2+}/\text{mg} = 62.375 * \text{Ca}_t / m_k$$

Die Ca-Gehalte der 25 ml-Fractionen für das Eluationsprofil errechnen sich wie folgt:

$$\text{mg Ca}^{2+}(\text{ges.}) = \mu\text{g Ca}^{2+}(\text{Test}) * 0.25$$

2.7.5. Infrarotspektroskopie

Treten in einem Ionenkristall mehratomige Ionen mit kovalenten Bindungen auf, so bietet die IR-Spektroskopie eine sehr geeignete Methode, diese Ionen hinsichtlich ihrer gittersymmetrischen Umgebung im Kristall zu untersuchen.

Beispielweise zeigt das Carbonation im Calcit nur eine breite Schwingungsbande bei 1410 cm^{-1} für asymmetrische die C-O-Streckschwingung. Im Gitter des Calcits besitzt das CO_3 -Ion die Symmetrie D_3 (D_{3h} im freien Ion), die C-O-Bindungen sind energetisch entartet, da das Ion trigonal-planar vorliegt. Im Apatitgitter ist diese Bande in ein Dublett aufgespalten, d.h., die C-O-Bindungen sind nicht mehr symmetrieäquivalent. Als Folge davon tritt die Bande für die symmetrische C-O-Streckschwingung, die für D_3 -Symmetrie IR-verboten ist, in carbonathaltigen Apatiten auf (9).

Zusätzlich sind durch die IR-Spektroskopie halbquantitative Aussagen in Bezug auf die relativen Konzentrationen dieser Ionen im Gitter möglich. Im vorliegenden System der Apatitmischkristalle sind dies insbesondere PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} und OH^- -Ionen. Die Schwingungsmoden dieser Ionen im Apatitgitter sind in Tab. A1 dargestellt. Bandentabellen und Spektren für andere Phasen (Calcit, Aragonit, CaHPO_4 , CaO , β -TCP Ca-Pyrophosphat) sind ebenfalls im Anhang zu finden.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können unter Umständen auch Rückschlüsse auf die Orientierung von Hydroxylprotonen im Apatitgitter gezogen werden: so konnten CANT et al. (25) sowie FREUND und KNOBEL (50) zeigen, daß eine partielle Substitution von OH^- durch F^- eine Verschiebung der OH-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen bewirkt: eine O-H O-Wechselwirkung muß demnach geringer sein als eine O-H...F-Wechselwirkung; die OH-Gruppen befinden sich in "Kopf-Schwanz-Anordnung" $\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{F}\cdots\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ und werden durch einen F^- -Einbau invertiert, d.h., es existieren im

Kristall Domänen mit unterschiedlicher Orientierung. Die ursprüngliche (kurzwellige) Bande ist selbstverständlich auch noch vorhanden. Eine F...O-H-Wechselwirkung tritt nicht auf; dies müßte zu einer Bindungsstärkung (O-H) und somit zu einer noch kürzerwelligen Bande führen.

Herstellung der Presslinge:

Jeweils eine Spatelspitze der auf 60 µm gesiebten Substanz wurde gründlich mit etwas KBr verrieben und davon ein Teil auf den Druckstempel der Presse aufgebracht; es wurde ca. 5 min. bei 10-12 kN gepreßt, wobei das Preßwerkzeug unter Ölpumpenvakuum stand. Es entstanden ca. 0.1 mm dicke Presslinge mit einem Durchmesser von 16 mm.

Aufnahme der Spektren:

Die Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER-IR-Spektrometer, Bezeichnung IR-SPEKTROGRAPH 325, im Bereich von 200-4000cm⁻¹ aufgenommen. Spaltprogramm: 5 (Abb. 13), Verstärkung: 140-250. Der Bereich von 900 - 1300 cm⁻¹ wurde zumeist mit einem dünneren Pressling gefahren, da die Absorption der P-O-Banden dort sehr stark war.

Eine Abschwächung des Vergleichsstrahls wurde nicht vorgenommen.

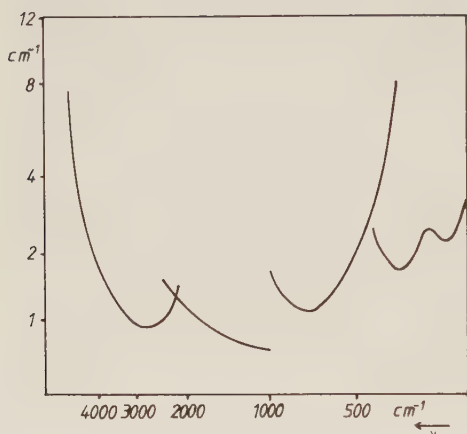


Abbildung 13:

Verwendetes Spaltprogramm am IR-Spektrograph 325

Ein Teil der Proben wurde vor der Aufnahme bei 140°C gründlich ausgeheizt; der Einfluß von Luftfeuchtigkeit während der Herstellung der Presslinge sollte dadurch minimiert werden, daß das Durchmischen mit dem Einbettmittel in einer vorgewärmten Achatschale erfolgte.

IR-Spektren wurden angefertigt von:

- a) sämtlichen Fällungsprodukten
- b) den Bodenkörpern der Ionenaustauschversuche, z. T. temperaturbehandelt
- c) Knochen- und Zahnmineral, z. T. gegläht (V 1-5)
- d) mineralischem Apatit (V 6)
- e) Calciumcarbonat (S 7) Calciumoxid (V 7), Calciumhydrogenphosphat (S 10)
- f) thermisch dargestelltem Fluorapatit (FAP-T1)
- g) Hydroxylapatit (S 11), unbehandelt und gegläht
- h) carbonathaltigem Apatit nach ROMO, unbehandelt und nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung

2.7.6. Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung von Gitterparametern sowie zur raschen, qualitativen Identifizierung von Phasen wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt; das angewandte Fokussierungsverfahren nach BRAGG-BRENTANO (Abb. 14) ist auf Grund seines hohen Auflösungsvermögens sowie dem geringen Zeitaufwand dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren überlegen. Das GUINIER-Verfahren ist zwar in Bezug auf die Auflösung etwa gleichwertig, erfordert jedoch wegen der langen Belichtungsdauer einen erheblich größeren Zeitaufwand; da zudem die Auswertung sehr schwacher Interferenzlinien im vorliegenden Fall unnötig war, und nicht zuletzt auf Grund der großen Anzahl an zu analysierenden Proben, wurde auf das Zählrohrverfahren zurückgegriffen.

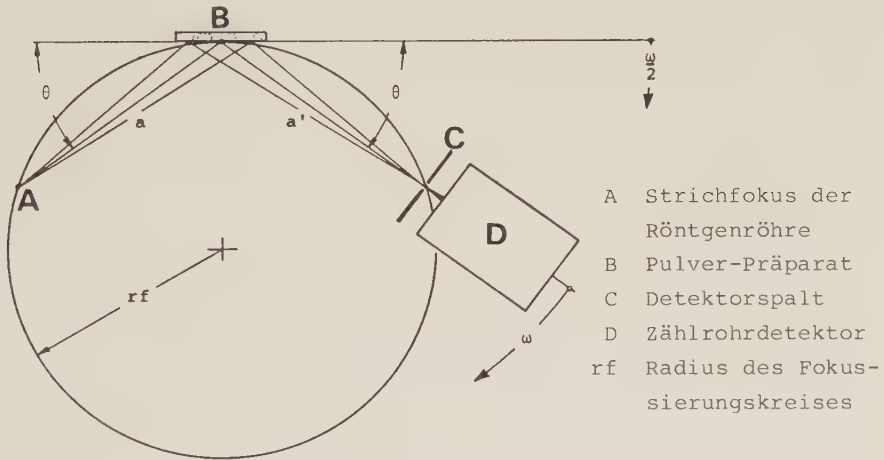


Abbildung 14:
Fokussierung nach BRAGG-BRENTANO

Die Aufnahmen wurden mit einem SIEMENS Zählrohr-Goniometer (1.Nr.176540, Zählschrank KOMPENSOGRAPH) angefertigt; zur

Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde ein PW 1120-Generator (PHILLIPS) mit einer AEG-F60-10 Cu-Röntgenröhre verwendet. Die Aufnahmebedingungen sind in Tab. 12 dargestellt.

Tabelle 12 :

Aufnahmebedingungen für die Zählrohrdiffraktogramme

Goniometergeschwindigkeit	$1/8^{\circ} \ 2\theta/\text{min}$
Zeitkonstante	1 sec
Schreibergeschwindigkeit	$1.25 \text{ mm/min} \hat{=} 1^{\circ} \ 2\theta/\text{cm}$
Aperturblende	1.2 mm
Detektorblende	0.4 mm
Generatorleistung	34 kV, 12 mA $\hat{=} 408 \text{ W}$
Strahlung	Cu K α ($\lambda = 154.06 \text{ pm}$)
Filter	Ni

Diffraktogramme wurden angefertigt von:

- a) sämtlichen Fällungsprodukten
- b) einem Teil der Bodenkörper der Ionenaustauschversuche
- c) den Produkten der Glüh- und Sinterversuche
- d) "Carbonatapatit" nach ROMO (CAP-R49/96)
- e) Ausgangsverbindungen (HAP (S 11), Calcit (S 7))
- f) Vergleichssubstanzen (mineralischer Apatit (V 6),
unbehandelte Knochen-, Zahnschmelze, Knochensubstanz nach
unterschiedlicher Temperaturbehandlung (V 1-4))

Die Überprüfung der richtigen Justierung des Goniometers erfolgte mittels Aufnahme eines kombinierten Si/Au-Eichspektrums: unter der Voraussetzung, daß der Beugungswinkel für den Au-111-Reflex dem theoretischen Wert entspricht, wurden die anderen Reflexe gegen diesen ausgemessen (s.u.) und die Abweichungen, bezogen auf die d-Werte, aus den entsprechenden ASTM-Karten (s. Anhang) ermittelt. Die maximale Abweichung betrug hierbei $\pm 0.3 \text{ pm}$.

Zusätzlich wurde der Au-111-Reflex in vorderer und hinterer Präparateträgerstellung gemessen, um zu überprüfen, ob

- a) der Brennfleck der Röntgenröhre auf dem 180° -Punkt des Meßkreises liegt
- b) die Präparatfläche exakt auf dem Fokussierungskreis liegt.

Die maximale Abweichung betrug $\pm 0.0025^\circ$ bei $2\theta = 44^\circ$.

Die Meßtemperatur betrug $21 \pm 3^\circ\text{C}$; der daraus resultierende Fehler wurde bei der Auswertung vernachlässigt, ebenso eine mögliche Abweichung der Probenoberfläche vom Goniometermittelpunkt als Folge unterschiedlicher Präparation.

Durchführung:

Die Proben wurden in einer Achatschale unter Petroläther (S 36) sorgfältig mit etwas Standardsubstanz (Au, Si, NaF) verrieben und durch ein Sieb (0.06 DIN 1171 = $60\ \mu\text{m}$) auf eine Glasplatte aufgebracht; der Klebeverbund erfolgte mittels eines Tropfens Mastix (Baumharz) und Zutropfen von etwas Petroläther. Insbesondere für die Auswertung der Calciumphosphate mit Apatitstruktur erwies sich Natriumfluorid (S 23) als geeignete Standardsubstanz, da es nur wenige scharfe Beugungslinien zeigt, die sich nicht mit den Apatitreflexen überlagern; ein Ionenaustausch mit Fluoridionen während der Präparation kann auf Grund des verwendeten, unpolaren Suspensionsmittels ausgeschlossen werden. Das Präparat wurde anschließend in den Strahlengang gebracht und das Goniometer in der Regel bei einem 2θ -Winkel von 20° gestartet.

Das Ausmessen der Diffraktiogramme erfolgte am Leuchttisch mittels einer 0.1 mm-Skala sowie einer Lupe; es wurden jeweils die Abstände zu den entsprechenden Linien des Standards vermessen. Die Peaklage wurde optisch in den $K\alpha_1$ -Anteil des jeweiligen Beugungsreflexes gelegt, da die

Beugungswinkel der auswertbaren Reflexe zu klein waren, um eine $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Aufspaltung aufzulösen.

Für die Berechnung der Gitterkonstanten der Apatite wurden jeweils die 002- und 300-Reflexe und, falls auswertbar, auch die 310- und 004-Reflexe herangezogen und jeweils gegen ein oder zwei Standardlinien vermessen; somit ergaben sich für jede der beiden Gitterparameter a_0 und c_0 maximal vier Werte, die gemittelt wurden.

Für das hexagonale Gitter berechnen sich die Gitterparameter wie folgt:

$$d_{hkl} = \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (7)$$

Für alle $hk0$ -Reflexe gilt demnach:

$$d_{hk0} = \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} \right]^{-1/2} \quad (7a)$$

und somit:

$$a = \sqrt{[4/3 \cdot (h^2 + hk + k^2)]} \cdot d_{hk0} \quad (7b)$$

Analog gilt für alle 00l-Reflexe:

$$d_{00l} = (l^2/c^2)^{-1/2} = c/l \rightarrow c = d_{001} \cdot l \quad (7c)$$

Die rechnerische Auswertung erfolgte mit Hilfe des BASIC-Rechnerprogramms "X-Ray" (C. SCHOLZ), wobei die Abstände zu den Reflexen des Standards in die entsprechenden d-Werte umgerechnet wurden; bei Angabe der Symmetrie sowie der Indizierung konnten daraus die Gitterparameter berechnet werden. Auf eine Verfeinerungsrechnung der Gitterparameter mittels Minimierung der Abweichungsquadrate der $\sin^2\theta$ -Werte wurde verzichtet, da in der Regel nur sehr wenige Beugungsreflexe $\neq hk0$ v $00l$ hinreichend gut auswertbar waren; eine stärkere

Gewichtung für die beiden höher indizierten Reflexe erfolgte ebenfalls nicht. Die Maximalabweichungen wurden jeweils angegeben.

Zur Erleichterung der qualitativen Identifizierung von Phasen wurden Papierstreifen verwendet, auf welche die in Frage kommenden Beugungsmuster (incl. Intensitäten) unter Berücksichtigung des Papiervorschubs sowie die Standardlinien aufgetragen waren. Die Umrechnung der d-Wertsätze (ASTM-Kartei) in die entsprechenden Winkel bzw. Abstände erfolgte mit Hilfe des dafür angefertigten BASIC-Rechnerprogramms "X-Ray-Pattern" (Tab. A16) auf einem COMMODORE-8032-Rechner.

2.7.7. Dichtebestimmung mit dem Pyknometer und Molgewichtsberechnung

Eine elegante Methode, das Molgewicht insbesondere nicht-stöchiometrischer Phasen unbekannter Zusammensetzung zu bestimmen, besteht darin, bei Kenntnis des Volumens der Elementarzelle die pyknometrische Dichte zu bestimmen; das Molgewicht M berechnet sich dann wie folgt:

$$M = (V_{EZ} \cdot \rho \cdot N_A \cdot 10^{-21}) / f \quad (8)$$

mit $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro'sche Konstante)

V_{EZ} = Volumen der Elementarzelle (nm^3)

ρ = Dichte (g/cm^3)

f = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Für die hexagonale Einheitszelle des Apatitgitters ist

$$V_{EZ} = a_O^2 \cdot c_O \cdot \sqrt{3}/2 \text{ und } f = 1 \quad (8a)$$

und somit

$$M = 521,50 \cdot a_O^2 \cdot c_O \cdot \rho \quad (8b)$$

Durchführung der Dichtebestimmung:

Die Proben wurden in einem 5 ml-Pyknometer (BRAND), dessen Volumen zuvor mittels der Dichte von bidestilliertem Wasser bei 23.5°C korrigiert worden war (s.u.), eingewogen und 30 min bei 180°C ausgeheizt; dann wurden sie rasch in einen mit CaCl_2 gefüllten Exsiccator gestellt, evakuiert, und über einen im Deckel befindlichen Tropftrichter ca. 4 ml n-Octan zugegeben. Nach weiteren 30 min im Wasserstrahlpumpenvakuum (um die Sperrflüssigkeit in die Poren eindringen zu lassen) wurde das Pyknometer in ein mit Wasser gefülltes Thermostatisierbad gestellt; die Temperatur des Meßraums unterschied sich um höchstens 2°C von der des Thermostatisierbades. Nach 30 min wurde mit n-Octan aufgefüllt, die Kapillare aufgesetzt (blasenfrei) und sorgfältig mit Zellstoff von außen abgetrocknet; nach spätestens einer Minute wurde die Wägung durchgeführt. Die Dichte des n-Octans war zuvor bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen worden (Abb. 15, Tab. A8).

Die Dichte der Proben berechnet sich wie folgt:

$$\rho = (m_1 - m_O) / (V_P - ((m_2 - m_1) / \rho_1)) \quad (9)$$

mit m_O = Masse des Pyknometers (g)

m_1 = Masse des Pyknometers mit eingewogener Probe (g)

m_2 = Masse des aufgefüllten Pyknometers (g)

V_P = korrigiertes Pyknometervolumen (cm^3)

ρ_1 = Dichte der Sperrflüssigkeit (g cm^{-3})

Fehlerbetrachtung:

Jede Messung wurde zehnmal durchgeführt, die Bestimmung der Dichte des n-Octans je fünfmal bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

Es wurden die Mittelwerte gebildet: $\bar{\rho} = 1/n \sum_{i=1}^n \rho_i$ (10)

sowie die Standardabweichungen berechnet:

$$s_{\bar{\rho}} = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2 \right] / (n - 1)} \quad (11)$$

Die Volumenkorrektur des Pyknometers wurde fünfmal durchgeführt und analog Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Der (maximale) Fehler für die jeweiligen Einwaagen wurde auf ± 0.0001 g geschätzt.

Die maximale Ungenauigkeit bezüglich der Meßtemperatur wurde auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ geschätzt, ebenso wie bei der Dichtebestimmung des n-Octans; daraus resultiert eine maximale Ungenauigkeit in der Dichte des n-Octans von $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ (Abb. 15).

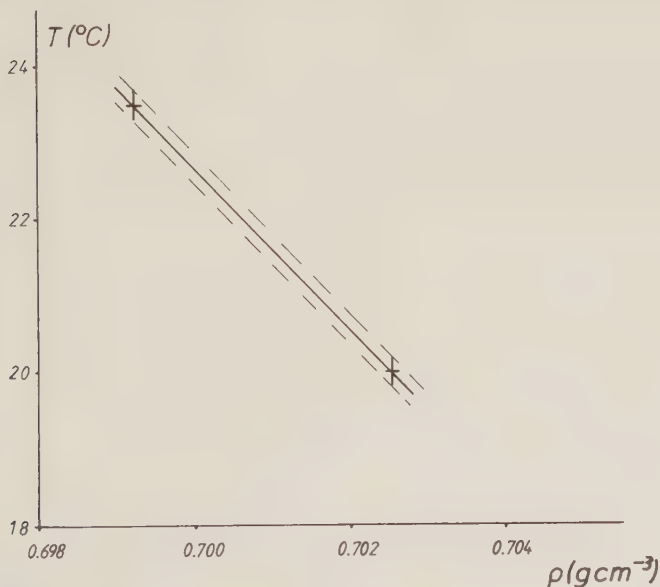


Abb. 15:

Temperaturabhängigkeit der Dichte von n-Oktan (S35)

Die Fehlerfortpflanzung auf das Ergebnis berechnet sich in guter Näherung durch Aufsummieren der Produkte der maximalen Fehler der einzelnen Meßschritte x_i mit dem entsprechenden Differentialquotienten $(\partial\rho/\partial x_i)_{i+j}$ an der Stelle des Mittelwerts:

$$\Delta\rho = \sum_{i=1}^n (\partial\rho/\partial x_i)_{i+j} \cdot \Delta x_i \quad (12)$$

Mit

$$\bar{\rho} = \frac{m_1 - m_0}{\bar{V}_p - (m_2 - m_1)/\bar{\rho}_1} = \frac{m_s}{\bar{V}_p - \bar{m}_1/\bar{\rho}_1} \quad (12a)$$

ergibt sich:

$$\Delta\rho = \Delta m_s / \bar{V}_p + \frac{m_s}{(\bar{V}_p - \bar{m}_1/\bar{\rho}_1)^2} \cdot (\Delta V_p + \Delta m_1/\bar{\rho}_1 + \Delta\rho_1/\bar{m}_1) \quad (12b)$$

wobei

$$\Delta m_s = 0.0002 \text{ g}$$

$$\Delta V_p = 0.0003 \text{ ml}$$

$$\Delta\rho_1 = 0.00025 \text{ g*cm}^{-3}$$

Für Δm_1 wurde bei jeder Meßreihe die entsprechende maximale Abweichung eingesetzt.

$\bar{V}_p$ und $\bar{\rho}_1$ haben die in Tab. A7 angegebenen Werte.

$\bar{m}_1$ wurde für jede Meßreihe als Durchschnittswert errechnet.

Die Fehlerfortpflanzung der Maximalabweichungen der einzelnen Meßschritte (Wägungen, Pyknometervolumen, Dichte des n-Octans, Temperatureinfluß) auf das Ergebnis wurde ferner mit Hilfe eines hierfür erstellten BASIC-Rechnerprogramms (Tab. A18) berechnet:

$$\rho \pm \Delta\rho_{\max} = (m_1 - m_0 \pm \Delta m_1 \pm \Delta m_0) / \left[\bar{V}_p \pm \Delta V_p - \frac{m_2 - m_1 \pm \Delta m_2 \pm \Delta m_1}{\bar{\rho}_1 \pm \Delta\rho_1} \right] \quad (13)$$

Die Abweichungen hierbei waren grundsätzlich erheblich größer; sie wurden daher als "maximale" Fehler angegeben (Tab. A8), um systematische Fehler während der Messung mit einzuschließen.

Molgewichtsberechnung:

Für die Fehlerabschätzung bei der Berechnung des Molgewichts nach (8b) wurden die maximalen Abweichungen der Gitterparameter a_0 und c_0 sowie der Fehler $\Delta\rho_{\max}$ bei der Dichtebestimmung berücksichtigt.

Es ergibt sich:

$$M = 521.50 \cdot (\bar{a}_0 \pm \Delta a_0)^2 \cdot (\bar{c}_0 \pm \Delta c_0) \cdot (\bar{\rho} \pm \Delta \rho) \quad (8c)$$

Die maximalen Abweichungen wurden als Fehler angegeben.

2.7.8. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energie- dispersive Analyse (EDX)

Die Kopplung von Rasterelektronenmikroskopie mit einer energie- oder wellenlängendispersiven Elementverteilungsanalytik stellt ein approbates Mittel dar, im gleichen Arbeitsschritt neben morphologischen Beobachtungen halbquantitative Aussagen über die Zusammensetzung im interkristallinen Bereich, an Phasengrenzen etc. zu erhalten.

Folgende Proben wurden rasterelektronenmikroskopisch auf ihre Morphologie untersucht:

S 11, K 0.0, K2.0, Na2.0, Cs0.0, Cs3.0

Ferner wurden die Proben Cs0.0, Cs3.0, S-Na, S-K, Ba0.1 mittels EDX auf den Einbau von Fremdatomen (Cs, S, Ba) semi-quantitativ analysiert.

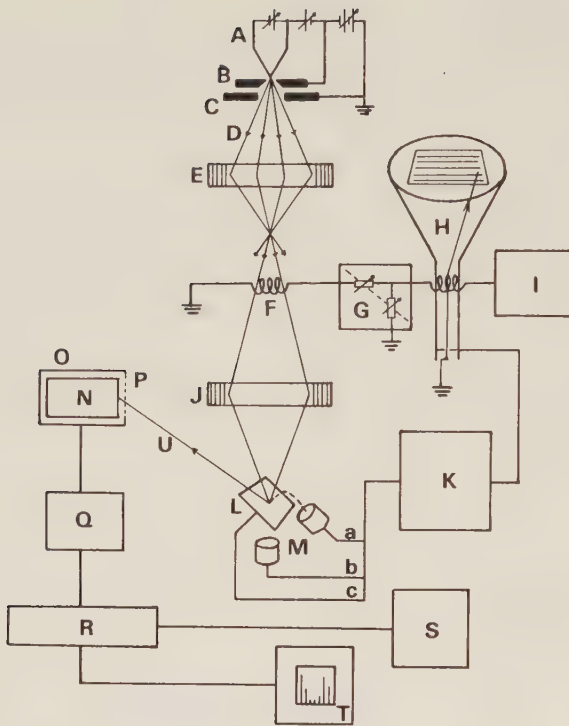


Abb. 16:

Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops mit gekoppelter EDX-Einheit

A	Kathode	K	Videoverstärker
B	Wehneltzylinder	L	Probenhalter
C	Anode	M	Detektoren
D	Elektronenstrahl	N	Li-dotierter Si-Kristall
E	Magnetische Linse	O	Stickstoffkühlung
F	Ablenkeinheit	P	Berylliumfenster
G	Vergrößerung	Q	Verstärker
H	Bildröhre	R	Vielkanalimpulshöhenanal.
I	Rastergenerator	S	Rechner, Datenausgabe
J	Magnetische Linse	T	Bildschirmterminal

Durchführung:

Je eine Spatelspitze der Proben wurde in etwas Petroläther (S36) zerrieben und anschließend in einem sorgfältig gesäuberten Reagensglas ca. 10 min. in etwa 10 ml Petroläther im Ultraschallbad behandelt. Ein Tropfen der Suspension wurde auf einen Aluminiumprobenhalter getropft, der mit einem sehr dünnen Mastix-Film überzogen war (ein Tropfen Mastix in 10 ml Aceton, Eintauchen des Probenhalters). Mit einer BALZERS-Sputteranlage wurde ein dünner Silber- bzw. Goldfilm aufgebracht. Die Proben wurden in einem JEOL 135 CF-Rasterelektronenmikroskop bei 25 KeV untersucht und Aufnahmen von charakteristischen Bereichen angefertigt. Die energiedispersive Analyse der entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgte durch ein LINK-EDX-System unter integraler Auswertung, d.h., durch Counts-Aufsummierung über einen bestimmten Zeitraum mittels eines Multi-Channel-Analyzers und anschließender Ausgabe auf einen X-Y-Schreiber (Abb. 16).

2.7.9. Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem Areameter

Das Verfahren beruht auf der Physisorption von Stickstoff bei seiner Siedetemperatur auf eine zuvor durch Ausheizen von Adsorbentien befreite Probenoberfläche und Messung der adsorbierten Stickstoffmenge. Die zugrundeliegende BET-Theorie rechnet im Gegensatz zur Langmuirschen Isothermenaufstellung mit einer Vielschichtenadsorption, wobei angenommen wird, daß die Adsorptionseenthalpie ab der zweiten Schicht der Kondensationsenthalpie entspricht. Die Langmuirschen Vorstellung (Adsorptionsgeschwindigkeit proportional zum Druck und dem noch unbelegten Teil der Oberfläche) wird bei BET auf alle Adsorptionsschichten angewandt. Durch einen Summationsprozeß gelangt man zu einer

Isothermengleichung der Form

$$\frac{p}{V_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot p/p_0 + \frac{1}{V_m \cdot c} \quad (14)$$

mit p = N_2 -Druck

p_0 = N_2 -Sättigungsdampfdruck

V_m = Volumen N_2 zur Bildung einer Monoschicht

V_{ads} = adsorb. Gasvolumen (Stand.-Bed.)

Für die Konstante c gilt annähernd:

$$c = e^{(E_1 - E_K)/RT}$$

mit E_1 = Adsorptionswärme der ersten Schicht

und E_K = Kondensationswärme von N_2

Durch Mehrpunktmessung läßt sich daraus V_M bestimmen. Ist der laterale Platzbedarf für eine Molekel bekannt, so läßt sich hieraus die spezifische Oberfläche berechnen.

Der Vorteil der Areametermethode beruht nun darauf, daß sich die spezifische Oberfläche bereits aus einem einzigen Meßpunkt bestimmen läßt: das Verfahren arbeitet differentiell, d.h., die Druckdifferenz gegen ein leeres Vergleichsgefäß wird gemessen (Abb. 17). Unter Vernachlässigung des Eigenvolumens der Probe kann man davon ausgehen, daß die kondensierte Stickstoffmenge in beiden Gefäßen die gleiche ist und sich somit die Druckdifferenz nur auf Grund der Einschichtenadsorption an der Probe ergibt.

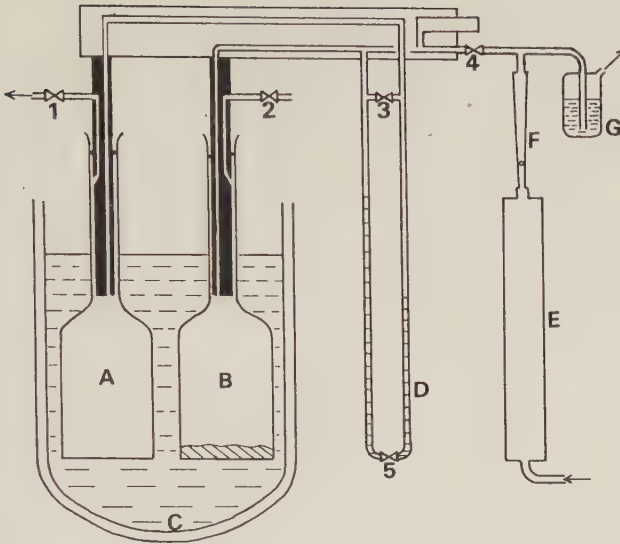


Abbildung 17:

STROEHLEIN-Areameter -- Schematischer Aufbau

A	Leeres Vergleichsgefäß	E	Trockenrohr
B	Probengefäß	F	Durchflußmesser
C	Stickstoffgef. Dewar	G	Gasflußkontrolle
D	Manometer	1-5	Ventile

Zur Erleichterung der Auswertung wurde ein Nomogramm verwendet, mit dessen Hilfe durch Verbinden zweier Skalen (Höhendifferenz des Manometers und Außendruck) ein Faktor A ermittelt wurde, in dem bereits alle BET-Größen, Volumina und Umrechnungsfaktoren enthalten sind.

Die spezifische Oberfläche der Probe ergibt sich somit sehr einfach nach:

$$A_s = A \cdot d h / m$$

mit

m = Einwaage (g)

dh = Höhendifferenz am Manometer (mm)

Durchführung:

Zur Kontrolle des Gerätes wurde eine Nullmessung durchgeführt, wobei ohne Probe bei 77 K (Sdp. des Stickstoffs) keine Druckdifferenz auftreten sollte. Die festgestellte Abweichung betrug maximal ± 1 mm.

Die Proben wurden nach genauer Einwaage ("Wägeschwein") jeweils über Nacht bei 200°C in einen Ausheizthermostaten (STRÖHLEIN) gegeben und über eine Kapillare mit Stickstoff gespült. Zur Messung wurde das Probengefäß und ein gleichbehandeltes leeres Gefäß am Areameter angeschlossen und mit Wasser von 28°C thermostatisiert. Bei Verbinden der Manometerschenkel sollte keine Druckdifferenz auftreten. Sodann wurden beide Gefäße mit hochgereinigtem Stickstoff auf -196°C abgekühlt; nach 10 min. wurde die Druckdifferenz am Manometer abgelesen.

Bestimmt wurde die spezifische Oberfläche der Probe S11. Die Messung wurde dreimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Die Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. H. P. BOEHM, Anorganisch-chemisches Institut der Universität München, durchgeführt.

2.7.10. p_H -Wert-Messungen

Die p_H -Werte der Carbonat/Phosphatlösungen für die Fällungsversuche (2.2.) wurden jeweils vor Beginn der Fällung sowie die der Mutterlaugen nach der Fällung bei Raumtemperatur gemessen. Außerdem wurden die p_H -Werte folgender Proben (jeweils 100 mg in 50 ml bidestilliertem Wasser) gemessen:

HAP (S 11)

HAP (S 11), bei 1000°C an Luft geglüht

Knochensubstanz, bei 1000°C an Luft geglüht (V 3)

Gemessen wurde jeweils nach 10 min. Rühren und Absetzenlassen.

Die p_H -Werte der Elektrolytlösungen für die quantitativen Ionenaustauschversuche (2.3.1.2.) wurden zu Beginn und nach Beenden des Austausches gemessen.

Der Austausch von OH^- gegen Halogenidionen (2.3.2.) wurde zeitlich auf dem Schreiber des POTENTIOGRAPHen festgehalten (p_H/t).

Die p_H -Werte wurden mit einem METROHM POTENTIOGRAPH E 436 unter Benutzung einer INGOLD- p_H -Elektrode, Typ 401/5 (3 Mol $Ag^+/1,650\text{ M}$) auf 0.01 p_H -Einheiten genau gemessen. Der Alkalifehler wurde nicht berücksichtigt, zumal nur bei einer Messung p_H 13 überschritten wurde.

Die (regelmäßige) Eichung des p_H -Meters erfolgte mit zwei Pufferlösungen mit

$p_H = 7.00$ (S 39) und

$p_H = 11.00$ (S 40)

2.7.11. Wägungen

Sämtliche analytischen Wägungen erfolgten auf einer METTLER-Mikrowaage, Typ SK-489 (Genauigkeit: $\pm 1 \mu\text{g}$). Die letzte Kommastelle wurde jeweils gerundet; daher erschien eine Korrektur bezüglich des Luftdrucks nicht notwendig. Zudem wurde für die Analysen und Dichtebestimmungen großzügig mit einem Einwaagefehler von 0.1 mg gerechnet.

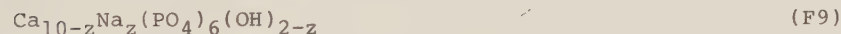
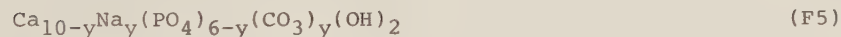
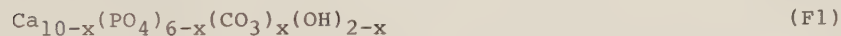
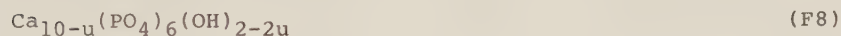
Für die Herstellungen der Maßlösungen sowie für Synthesversuche wurde eine METTLER-Waage, Typ H 15 (Genauigkeit: $\pm 0.1 \text{ mg}$) verwendet.

2.8. Erstellung eines Rechnerprogramms zur Separation der Stöchiometriekoeffizienten für die Mischkristall- und Defektbildungen

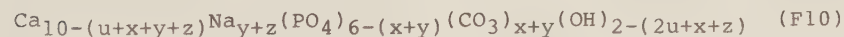
Problemstellung:

Es wurde versucht, aus den in der Literatur verfügbaren, quantitativen Analysedaten für das Knochenmineral sowie aus den eigenen Ergebnissen der chemischen Analyse der synthetischen Bodenkörper die Stöchiometriekoeffizienten für die möglichen Einbau- und Defektmechanismen zu separieren.

Folgende Nichtstöchiometrien (ausgehend von HAP) wurden dabei als Möglichkeiten in Betracht gezogen:

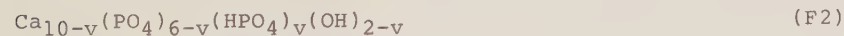


Daraus ergibt sich für den Apatitmischkristall eine Formel der Zusammensetzung



1. Lösungsversuch:

Ein möglicher Einbau von HPO_4^{2-} -Ionen



wurde nicht explizit berücksichtigt, da er sich durch (F8) ausdrücken läßt:

(III)



Eventuell angegebene Gehalte an K^+ wurden zum Na-Wert dazugerechnet, ebenso Mg^{2+} -Gehalte zum Ca-Wert. Man hat somit vier voneinander unabhängige Eingabedaten zur Verfügung:

Gew.% Ca = a; Gew.% Na = b; Gew.% PO_4 = c; Gew.% CO_3 = d

Dabei ist

$$a = (10-u-x-y-z) \cdot 4008 / \text{mg}$$

$$b = (y+z) \cdot 2299 / \text{mg}$$

$$c = (6-x-y) \cdot 9497 / \text{mg}$$

$$d = (x+y) \cdot 6001 / \text{mg}$$

mit

$$\text{mg} = 40.08 \cdot (10-u-x-y-z) + 22.99 \cdot (y+z) + 94.97 \cdot (6-x-y) + 60.01 \cdot (x+y) + 17.01 \cdot (2-2u-x-y) \quad (\text{Molgewicht})$$

Durch entsprechende Umformung erhält man ein inhomogenes lineares Gleichungssystem vierter Ordnung:

$$\begin{pmatrix} 4008-74.1 \cdot a & 4008-92.05 \cdot a & 4008-52.05 \cdot a & 4008-34.1 \cdot a \\ -74.1 \cdot b & -92.05 \cdot b & -2299-52.05 \cdot b & -2299-34.1 \cdot b \\ -74.1 \cdot c & 9497-92.05 \cdot c & 9497-52.05 \cdot c & -34.01 \cdot c \\ -74.1 \cdot d & -6001-52.05 \cdot d & -6001-52.05 \cdot d & -34.01 \cdot d \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 40080-1004.64 \cdot a \\ -1004.64 \cdot b \\ 56982-1004.64 \cdot c \\ -1004.64 \cdot d \end{pmatrix} \quad (16)$$

Die Lösung ergibt sich durch Division der entsprechenden Unterdeterminante $ID_{u,x,y,z}$ durch die Koeffizientendeterminante ID . Da ID in jedem Fall $\neq 0$ ist, sollte eine eindeutige Lösung

$$a_i, b_i, c_i, d_i \longrightarrow u_i, x_i, y_i, z_i$$

erhalten werden.

Es zeigte sich jedoch, daß jede Lösung u_i, x_i, y_i, z_i darstellbar ist durch einen Satz u_i^*, x_i^*, z_i^* mit $u_i^* \neq u_i$, $x_i^* \neq x_i$, $z_i^* \neq z_i$

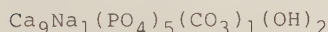
Voraussetzung ist, daß u auch negative Werte annehmen darf, was einer Auffüllung der Defekte (I) entspricht.

Somit besteht eine funktionale Abhängigkeit der Variablen:

$$\sum u, x, y, z = \sum u^*, x^*, z^* \quad (17)$$

Ein gekoppelter Einbaumechanismus für Na^+ und CO_3^{2-} ist demnach darstellbar durch eine Linearkombination der anderen drei Mechanismen:

Beispiel:



Lösungen sind:

$$u = 0, x = 0, y = 1, z = 0$$

$$u = -1, x = 1, y = 0, z = 1$$

sowie unendlich viele, zwischen obigen Randlösungen liegende Linearkombinationen u_i, x_i, y_i, z_i mit $y_i \neq 0$.

Umgekehrt wäre eine Lösung u_i, x_i, y_i, z_i auch darstellbar durch einen Lösungssatz $\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i$ mit $\tilde{x}_i \neq x_i, \tilde{y}_i \neq y_i, \tilde{z}_i \neq z_i$

Dabei müssen für y auch negative Werte zugelassen sein.

Unter Vorwegnahme von Ergebnissen sei hier angemerkt, daß die Mechanismen (F1); (F8) und (F9) unabhängig voneinander beobachtet wurden, während sich für den gekoppelten Einbau (F5) kein Anhaltspunkt ergab. Zudem wären negative Werte für y (i.G. zu u) physikalisch unsinnig. Das Aufsuchen von Lösungen wurden daher im Folgenden auf diese drei Mechanismen beschränkt:

2. Lösungsversuch:

Als unabhängige Eingabeparameter wurden verwendet:

$$\text{Ca/P (molar)} = a; \text{ Gew.}\% \text{ CO}_3^{2-} = b; \text{ Gew.}\% \text{ Na}^+ = c;$$

Analog erhält man ein inhomogenes, lineares Gleichungssystem dritter Ordnung:

$$\begin{pmatrix} -1 & a-1 & -1 \\ 74.1 \cdot b & 92.05 \cdot b + 6001 & 34.1 \cdot b \\ 74.1 \cdot c & 92.05 \cdot c & 34.1 \cdot c + 2299 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \cdot b - 10 \\ 1004.64 \cdot b \\ 1004.64 \cdot c \end{pmatrix} \quad (18)$$

Dieses Gleichungssystem führt zu eindeutigen Lösungen

$$a_i, b_i, c_i \longrightarrow u_i, x_i, z_i$$

Programmentwicklung:

Die Literaturdaten für das Knochenmineral weisen beträchtliche Abweichungen auf; ebenso haben die eigenen Analysedaten eine bestimmte Fehlerbreite. Aufgabe des Programms war es daher, die Variations- bzw. Fehlerbreite der analytischen Daten bei der iterativen Separationsberechnung der Stöchiometriekoeffizienten zu berücksichtigen.

Eingabe: $a \pm \Delta a$; $b \pm \Delta b$; $c \pm \Delta c$; w (Stöchiometriefaktor für H_2O);

Berechnung: nach (18)

Ausgabe: $u \pm \Delta u$; $x \pm \Delta x$; $z \pm \Delta z$;

Dabei konnte die Fehlerbreite sowie die Schrittweite variiert werden.

Programm-Listing s.Tab. A17

Durch Eingabe beliebiger Stöchiometriefaktoren w für H_2O konnte dessen Einfluß auf das Ergebnis untersucht werden:

In Gleichung (18) ändern sich dadurch nur zwei inhomogene Glieder auf der rechten Seite:

$$t_2 = 1004.64 \cdot b + 18 \cdot w$$

$$t_3 = 1004.64 \cdot c + 18 \cdot w$$

Ferner wurde der stöchiometrische Einbau von Wasser (jede Defektstelle ist durch ein H_2O -Molekül* besetzt) in Betracht gezogen:

$$w = 2u + x + z$$

Dadurch ändern sich in Gleichung 18 die Matrixelemente a_{2i} und a_{3i} :

$a_{21} = 38.06 \cdot b$	$a_{22} = 74.03 \cdot b + 6001$	$a_{23} = 16.08 \cdot b$
$a_{31} = 38.06 \cdot c$	$a_{32} = 74.03 \cdot c$	$a_{33} = 16.08 \cdot c + 2299$

* hierbei bleibt zunächst unberücksichtigt, ob das zusätzliche Proton tatsächlich innerhalb eines diskreten H_2O -Moleküls vorliegt oder nicht (s.u.).

3. ERGEBNISSE

3.1. Fällungen mit variablem Carbonat-Phosphat-Verhältnis

3.1.1. in Gegenwart von Natrium und/oder Kalium

Der Carbonatgehalt der (apatitischen) Bodenkörper steigt mit zunehmendem Molenbruch $X_C(1)$ des Fällungsmediums (Abb. 18, Tab. 13, 18); es gilt näherungsweise:

$$X_C(s) = 0.2 X_C(1)$$

$$\text{mit } X_C(s) = \frac{[CO_3^{2-}]}{[PO_4^{3-}] + [CO_3^{2-}]} \quad \text{im Bodenkörper}$$

$$\text{und } X_C(1) = \frac{[CO_3^{2-}]}{[PO_4^{3-}] + [CO_3^{2-}]} \quad \text{in Lösung}$$

Die chemische Analyse zeigt, daß mit steigendem Carbonatgehalt des Bodenkörpers sein Gehalt an Phosphat und Calcium sinkt (Tab. 13 - 15, Abb. 19).

Ab einem Molenbruch $X_C(1)$ von etwa 0.72 entsteht zusätzlich Aragonit, der sowohl röntgenographisch wie IR-spektrometrisch nachgewiesen wurde (Abb. 21, 22).

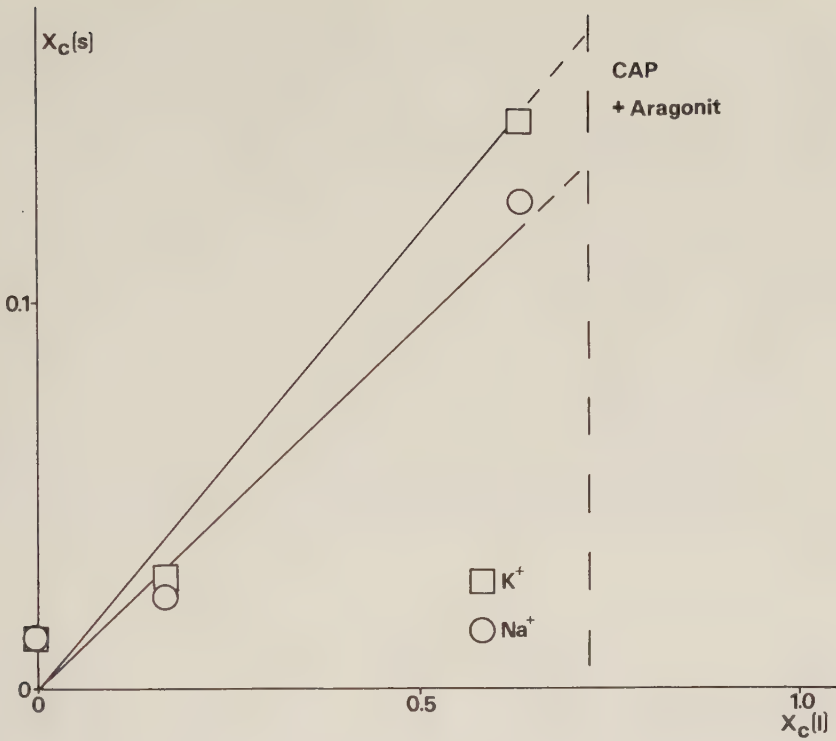


Abbildung 18:

Abhängigkeit der Carbonat-Einbaurrate von der Zusammensetzung der Fällungslösung

$$X_C(l) = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \quad \text{in der Lösung}$$

$$X_C(s) = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \quad \text{im Bodenkörper}$$

Tabelle 13 :

Thermogravimetrische Bestimmung von CO_2 und H_2O

Probe	$m_o(\text{mg})$	$m_w(\text{mg})$	$m_k(\text{mg})$	f	$m_c(\text{mg})$	% CO_3^{2-}	$\mu\text{Mol C/mg}$	% H_2O	$\mu\text{Mol H}_2\text{O/mg}$
K 0.0	25.90	1.10	24.80	0.958	0.093	0.51	0.085	4.3	0.239
K 0.2	23.62	1.33	22.29	0.943	0.175	1.06	0.179	5.5	0.305
K 2.0	21.66	0.70	20.96	0.971	0.901	5.86	0.976	3.3	0.183
Na0.0	29.51	1.40	28.11	0.953	0.110	0.53	0.089	4.8	0.267
Na0.2	25.40	1.14	24.26	0.955	0.171	0.96	0.159	4.7	0.261
Na2.0	28.63	1.40	27.23	0.952	1.025	5.13	0.856	4.9	0.272
m_o : Einwaage m_w : Massenanteil H_2O $m_k = m_o - m_w$ $f = m_k / m_o$ m_c : Masse v. CO_2									

Tabelle 14 :

Photometrische Bestimmung von Phosphat

Probe	$m_o(\text{mg})$	$m_k(\text{mg})$	$\Delta E_{820}(1)$	$\Delta E_{820}(2)$	$\mu\text{g PO}_4^{3-}(\text{Test})$	mg PO_4^{3-} ges.	$\mu\text{Mol P/mg}$
K 0.0	100.4	96.1	0.580	0.579	22.24	55.60	6.090
K 0.2	99.5	93.8	0.560	0.561	21.51	53.78	6.035
K 2.0	100.2	97.3	0.541	0.544	20.82	52.05	5.633
Na0.0	100.5	95.8	0.589	0.588	22.59	56.48	6.209
Na0.2	99.8	95.1	0.590	0.589	22.62	56.55	6.247
Na2.0	100.2	95.4	0.549	0.549	21.04	52.60	5.806

ΔE_{820} : Extinktionsunterschied bei 820 nm gegen Blindwert

Verdünnung : 1/2500

Tabelle 15 :

Photometrische Calciumbestimmung

Probe	m_o (mg)	m_k (mg)	ΔE_{670}	$\mu g \text{ Ca}^{2+}$ (Test)	mg Ca^{2+} (ges.)	$\mu\text{Mol } \text{Ca}^{2+}/\text{mg}$
K 0.0	102.2	97.85	0.172	15.22	38.05	9.702
K 0.2	100.6	94.85	0.163	14.41	36.02	9.476
K 2.0	101.1	98.15	0.161	14.25	35.63	9.056
Na0.0	85.4	81.4	0.137	11.98	29.95	9.180
Na0.2	117.6	112.3	0.189	16.65	41.63	9.248
Na2.0	93.1	88.6	0.145	12.86	32.15	9.053

m_o : Einwaage m_k : korr. Einwaage ($f \cdot m_o$)

ΔE_{670} : Extinktionsunterschied bei 670 nm gegen 5N HCl (2 Werte gemittelt)

Tabelle 16 :

Bestimmung der Kationenladungsäquivalente durch Ionenaustauschtitration

Probe	ml NaOH (1)	ml NaOH (2)	$\mu\text{Val}(\text{Ca}^{2+} + \text{M}^+)/\text{mg}$	$\mu\text{Mol } \text{M}^+/\text{mg}$
K 0.0	6.65	7.15	19.545	0.141
K 0.2	6.66	7.00	19.346	0.394
K 2.0	6.47	6.99	19.128	1.016
Na0.0	7.64	6.98	19.410	1.050
Na0.2	6.00	7.38	19.501	1.005
Na2.0	6.59	6.73	19.385	1.279

(1) : Titration vor dem Ionenaustausch (2 Werte gemittelt)

(2) : Titration nach dem Ionenaustausch (")

Einwaagen wie Tab. 15

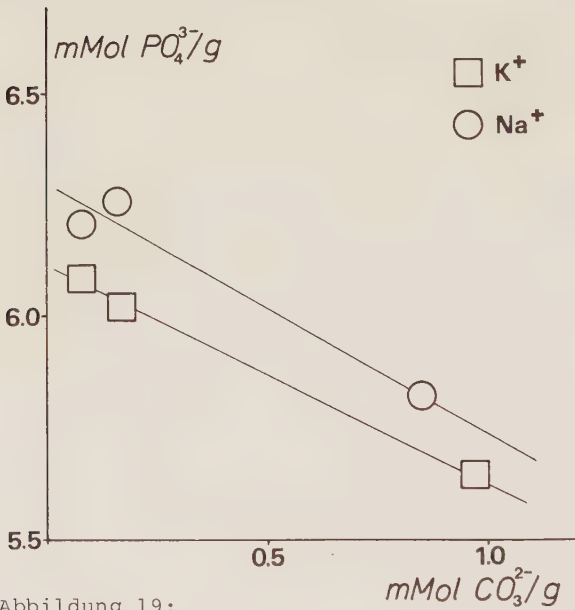
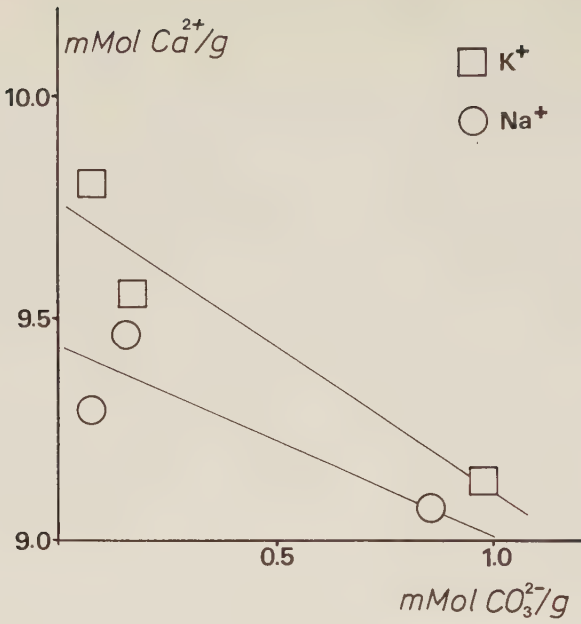


Abbildung 19:
 Ca^{2+} - und PO_4^{3-} -Gehalt des Bodenkörpers in Abhängigkeit vom Carbonatgehalt

Der Carbonateinbau ist mit einer Abnahme des Gitterparameters a_0 des Apatitgitters verbunden (Tab. 17, Abb. 20); die Proben, bei denen zusätzlich Aragonit entstanden war (Na2.6, K2.6, K3.5), zeigen keine weitere Abnahme mehr.

Unter gleichen Fällungsbedingungen haben Apatite, die in Gegenwart von Natrium gefällt wurden, um ca. 2-3 pm kleinere a_0 -Werte als solche, die in Anwesenheit von Kalium gefällt wurden.

Eine Probe, die bei Raumtemperatur an Luft getrocknet wurde ($K^{+0.0}$), hatte einen deutliche höheren a_0 -Wert als die gleiche, bei 120°C getrocknete Probe.

Tabelle 17 :

Gitterparameter gefällter Apatite — Abhängigkeit vom Carbonatgehalt

Probe	$x_c(l)$	n_{CO_3}	$a_0(pm)$	$\Delta a_0(pm)$	$c_0(pm)$	$\Delta c_0(pm)$	$V_E(nm^3)$	c/a
K 0.0	0	0.08	942.8	0.3	690.8	0.5	0.5318	0.733
$K^{+0.0}$	0	—	947.3	0.1	690.1	0.4	0.5363	0.728
K 0.2	0.167	0.17	941.9	0.5	690.4	0.4	0.5304	0.733
K 2.0	0.667	0.89	940.2	0.8	690.6	0.3	0.5287	0.735
$K^{+2.0}$	0.667	—	941.6	1.0	690.0	0.6	0.5298	0.733
K 2.6	0.722	—	939.8	0.3	690.4	0.5	0.5281	0.735
K 3.5	0.777	—	940.1	0.4	690.9	0.4	0.5288	0.735
Na0.0	0	0.08	941.7	0.5	690.0	0.2	0.5299	0.733
Na0.2	0.167	0.15	940.7	0.3	690.7	0.5	0.5293	0.734
Na2.0	0.667	0.77	938.0	0.1	690.4	0.2	0.5261	0.736
Na2.6	0.722	—	937.8	0.4	690.9	0.3	0.5262	0.737
Na/K0	0	—	941.9	0.4	689.9	0.5	0.5301	0.733
Cs0.0	0	—	944.9	0.4	689.0	0.2	0.5327	0.729
Cs3.0	0.750	—	940.2	0.2	691.3	0.3	0.5292	0.735

n_{CO_3} : Stöchiometriefaktor
 V_E : Elementarzellenvolumen

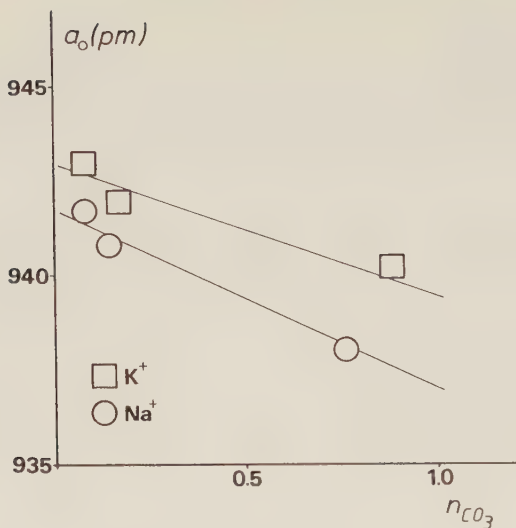


Abbildung 20:

Abhängigkeit des Gitterparameters a_o vom Carbonatgehalt n_{CO_3} : Stöchiometriefaktor für CO_3^{2-}

Simultan mit dem Anwachsen des Carbonatgehalts sinkt auch der Anteil an Hydroxylgruppen im Gitter: die IR-Spektren (Abb. 21, 22) zeigen eine kontinuierliche Abnahme der O-H-Banden bei gleichzeitiger Intensitätszunahme aller C-O-Banden. Auch bei zusätzlicher Bildung von Aragonit ist jedoch die O-H-Streckschwingung bei 3575 cm^{-1} zum Teil noch erkennbar (K2.6).

Die Abnahme an Hydroxylgruppen wird indirekt auch durch die chemische Analyse bestätigt, obwohl der Gehalt an OH^- nicht explizit bestimmt wurde; für die Berechnung der Stöchiometriefaktoren aus den Analysedaten für Calcium, Alkali, Phosphat und Carbonat wurden zwei Voraussetzungen getroffen:

- Die Summe der Gitterpositionen für PO_4^{3-} und CO_3^{2-} in der Einheitszelle = 6
- Der Stöchiometriekoeffizient für OH^- ergibt sich aus der Elektroneutralitätsbedingung

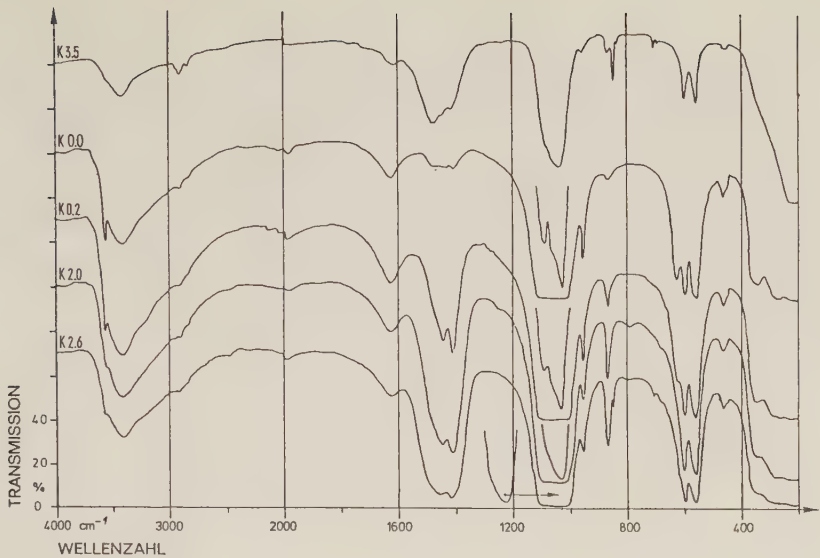


Abbildung 21:

IR-Spektren carbonathaltiger Apatite, die in Gegenwart von K^+ Gefällt wurden (↑: Aragonitbanden)

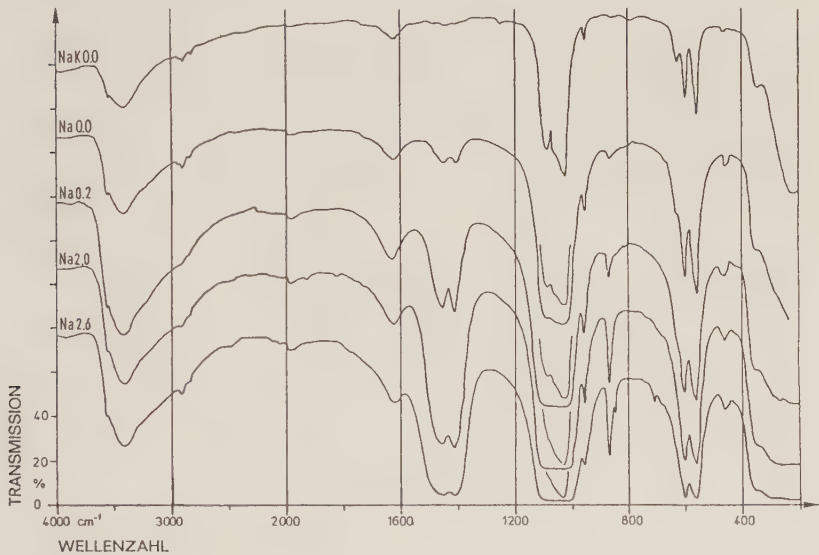


Abbildung 22:

IR-Spektren carbonathaltiger Apatite, die in Gegenwart von Na^+ Gefällt wurden (↑: Aragonitbanden)

Tabelle 18 :

Stöchiometrieberechnung aus den Analysewerten

Probe	K 0.0	K 0.2	K 2.0	Na 0.0	Na 0.2	Na 2.0
$\mu\text{Mol P/mg}$	6.090	6.035	5.633	6.209	6.248	5.806
$\mu\text{Mol C/mg}$	0.085	0.179	0.976	0.089	0.159	0.855
$\mu\text{Mol Ca/mg}$	9.702	9.476	9.056	9.180	9.248	9.053
$\mu\text{Mol Na/mg}$	—	—	—	1.050	1.005	1.279
$\mu\text{Mol K/mg}$	0.141	0.394	1.016	—	—	—
Molmasse	968.4	959.9	908.7	950.2	940.2	900.5
Ca/P	1.5933	1.570	1.608	1.479	1.480	1.559
n_{Ca}	9.43	9.15	8.22	8.75	8.66	8.16
n_{Na}	—	—	—	1.00	0.94	1.15
n_{K}	0.14	0.38	0.92	—	—	—
$n_{\text{P}04}$	5.92	5.83	5.11	5.92	5.85	5.23
$n_{\text{C}03}$	0.08	0.17	0.89	0.08	0.15	0.77
n_{OH}	1.08	0.85	0.25	0.58	0.41	0.24

Der Carbonateinbau in das Apatitgitter ist ferner gekoppelt mit einer deutlichen Abnahme der pyknometrischen Dichte; die Werte für die röntgenographische Dichte zeigen nur geringfügige Abweichungen (Tab. 19); entsprechend weichen die aus der pyknometrischen Dichte und der Elementarzellengröße berechneten Molmassen nur wenig von den berechneten Stöchiometriewerten ab, die Tendenz wird bestätigt (Abnahme der Molmasse mit steigendem Carbonatgehalt).

Tabelle 19 :

Pyknometrische und röntgenographische Dichten

Probe	V_{ez} (nm^3)	ρ_{p} (gcm^{-3})	ρ_{r} (gcm^{-3})	M_{b}	M_{st}
K 0.0	0.53175	2.984	3.025	955.2	968.4
K 2.0	0.52867	2.841	2.855	904.2	908.7
HAP*	0.53014	—	3.148	—	1004.6

*: Hydroxylapatit - ASTM Nr. 24-33
 V_{ez} : Elementarzellenvolumen
 M_{b} : pyknometrisch bestimmte Molmasse
 M_{st} : aus den Stöchiometrikoeffizienten berechnete Molmasse

Natrium wird im Gegensatz zu Kalium auch in carbonatfreier Lösung eingebaut (Tab. 18); selbst bei niedrigen Na-Konzentrationen im Fällungsmedium ($\text{Na/K} = 1/53$) wird Natrium selektiv bevorzugt: das IR-Spektrum (Abb. 22, Probe Na/KO.O) zeigt eine deutliche Abschwächung der O-H-Streckschwingung, wie sie auch bei den Proben NaO.O und NaO.2 beobachtet wird. Dagegen zeigen die Proben KO.O und KO.2 deutliche O-H-Banden (Abb. 21); erst mit zunehmendem Carbonateinbau gleichen sich die IR-Spektren an, da dann in beiden Fällen die O-H-Banden fast völlig verschwinden.

Ein Zusammenhang zwischen dem Natrium- und dem Carbonateinbau ist nicht zu erkennen.

Kalium wird dagegen nur eingebaut, wenn gleichzeitig ein Carbonateinbau erfolgt.

Die Abnahme des Calciumgehaltes entspricht nahezu der Zunahme der Summe aus eingebautem Alkali und Carbonat.

Die Carbonateinbaurate liegt für beide Alkalikationen in der gleichen Größenordnung.

Bei gleichem Carbonatgehalt der Lösung führt ein p_H -Absenkung auf 8-9 ($K^*2.0$) zu keiner nennenswerten Änderung der Gitterparameter (Tab. 17) und IR-Bandenintensitäten (Abb. 27).

Die SEM-Aufnahmen (Abb. 19) zeigen, daß sowohl ein Carbonat- wie ein Alkalieinbau deutliche Änderungen der Kristallitgröße und -gestalt bewirken: mit zunehmendem Fremdioneneinbau nimmt die Isotropie der Kristalle zu.

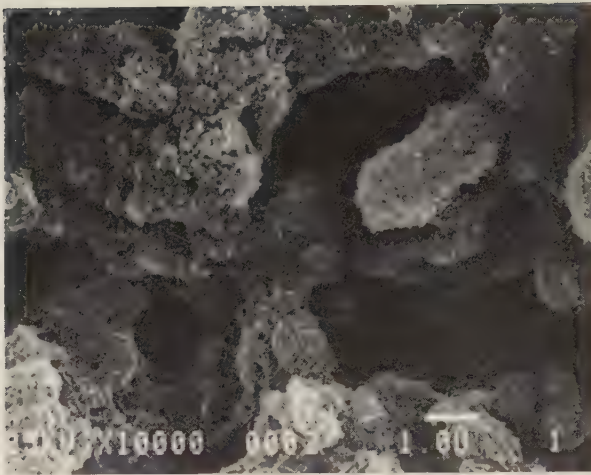


Abbildung 23:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines carbonat-
und alkalifreien apatitischen Fällungsprodukts

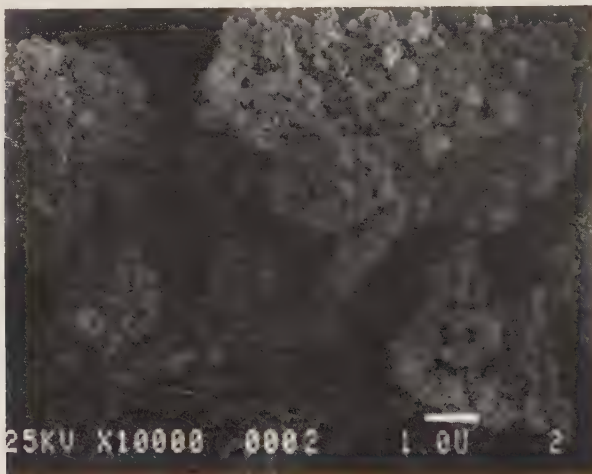


Abbildung 24:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines carbonat-
haltigen, alkalifreien apatitischen Fällungsprodukts

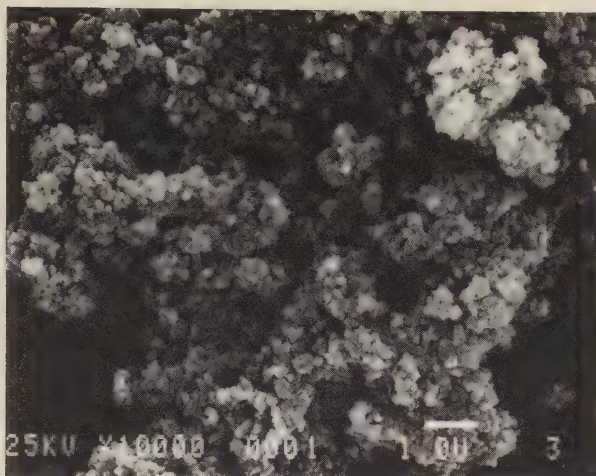


Abbildung 25:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines carbonat- und natriumhaltigen apatitischen Fällungsprodukts

Eine signifikante Abhängigkeit des Wassergehaltes der Proben von ihrer Zusammensetzung ist nicht erkennbar: die bei 120°C an Luft getrockneten Proben enthalten im Durchschnitt etwa 4.5 Gew.% Wasser (= ca. 2.5 $\mu\text{Mol/mg}$ Bodenkörper). Die DTG-Kurve für Probe KO.O (Abb. 26) zeigt (repräsentativ für die anderen Proben) drei Maxima im Bereich bis 400°C, die nur auf Abgabe von unterschiedlich stark gebundenem Wasser zurückzuführen sind (die thermische Abspaltung von CO_2 erfolgt erst über 500°C, s.u.).

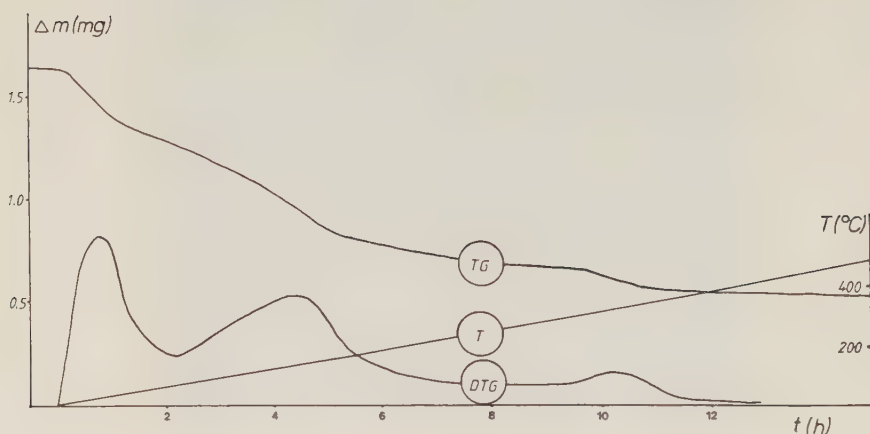


Abbildung 26:

Thermische H_2O -Abspaltung bei gefällten Apatiten

TG/DTG-Kurve für Probe K0.0 (0.96 bar)

Ausheizen der Proben bei 140°C und Präparation des Presslings nach Verreiben in einer vorgewärmten Achatschale führte zu keiner Änderung der IR-Intensitäten.

3.1.2. Fällungen in Gegenwart von Cäsium

Aus carbonatfreier Lösung (Cs0.0) entstand ein Bodenkörper mit Apatitstruktur, der sich IR-spektrometrisch nicht von Probe K0.0 unterscheidet (Abb. 27).

In Gegenwart von Carbonat (Cs3.0) entstand, obwohl der Molenbruch $X_{\text{C}}(1)$ höher als bei allen anderen Proben war, kein Aragonit neben der Apatitphase. Das IR-Spektrum ähnelt dem der Probe K2.0, allerdings sind keine OH-Banden mehr erkennbar (Abb. 27).

Beide Proben sind gut-kristallin (deutliche, schmale Röntgenreflexe). Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden K-Proben (Tab. 17).

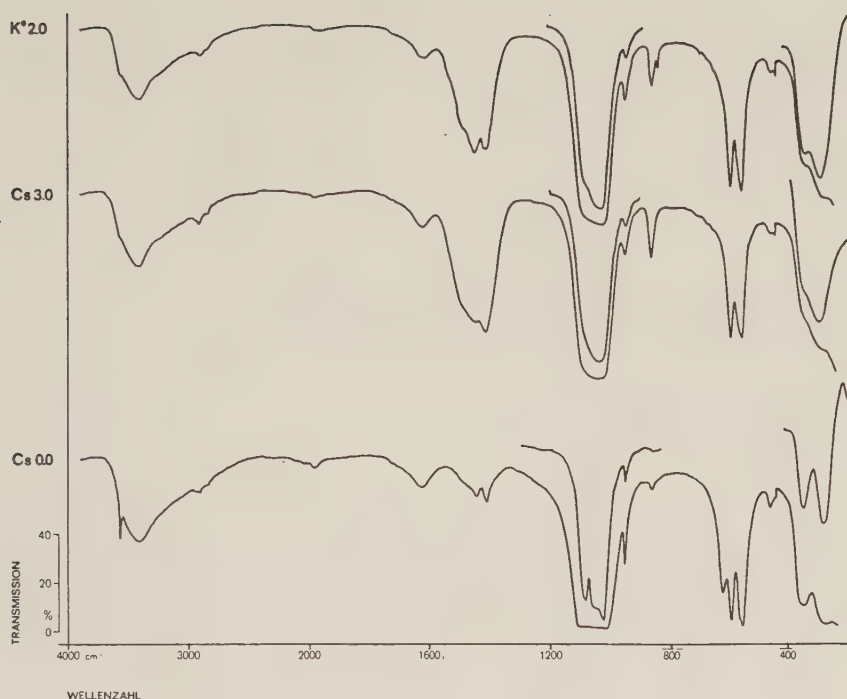


Abbildung 27:

IR-Spektren von Apatiten, die in Gegenwart von Cs^+ gefällt wurden

Die energiedispersive Analyse der Bodenkörper ergab, daß Cäsium in keinem der beiden Fälle eingebaut wurde. Die Morphologie ähnelt der entsprechenden K^+ -Proben.

3.1.3. pH -Abhängigkeit des Carbonateinbaus

Das IR-Spektrum der im neutralen bis schwach basischen Milieu gefällten Probe ($\text{K}^*2.0$) zeigt große Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Probe aus alkalischer Lösung ($\text{K}2.0$); allerdings sind hier Spuren von Aragonit ($709, 848 \text{ cm}^{-1}$)

erkennbar, die röntgenographisch unter der Nachweisgrenze liegen.

Gitterparameter:

$$a_o = 941.6 \pm 1.0 \text{ pm}$$

$$c_o = 690.0 \pm 0.6 \text{ pm}$$

3.2. Fällungen aus carbonatfreier Lösung

3.2.1. p_H -Einfluß

Die in Gegenwart von Kalium gefällten Proben zeigen bis in den neutralen p_H -Bereich der Fällungslösung keine Änderungen der IR-Intensitäten sowie der Gitterparameter, verglichen mit der Probe aus stark alkalischer Lösung (Abb. 28, 29, Tab. 20). Zunehmende Protonenstärke führt zu einem deutlichen Anstieg von a_o (Abb. 29), sowie einem Absinken von c_o , verbunden mit einer Abschwächung der OH-Schwingungsbanden und einer kontinuierlichen Verschiebung der P-O-Banden (Abb. 28) zu höheren Wellenzahlen. Neue Banden treten bei 862 cm^{-1} (b) und 1738 cm^{-1} (m) auf.

In Gegenwart von Natrium sind bei sonst gleichen Bedingungen die OH-Banden stärker abgeschwächt. Zusätzlich tritt eine scharfe Bande bei 1379 cm^{-1} auf (Abb. 28). Die a_o -Achse ist deutlich größer als bei der entsprechenden Probe aus stark alkalischem Milieu.

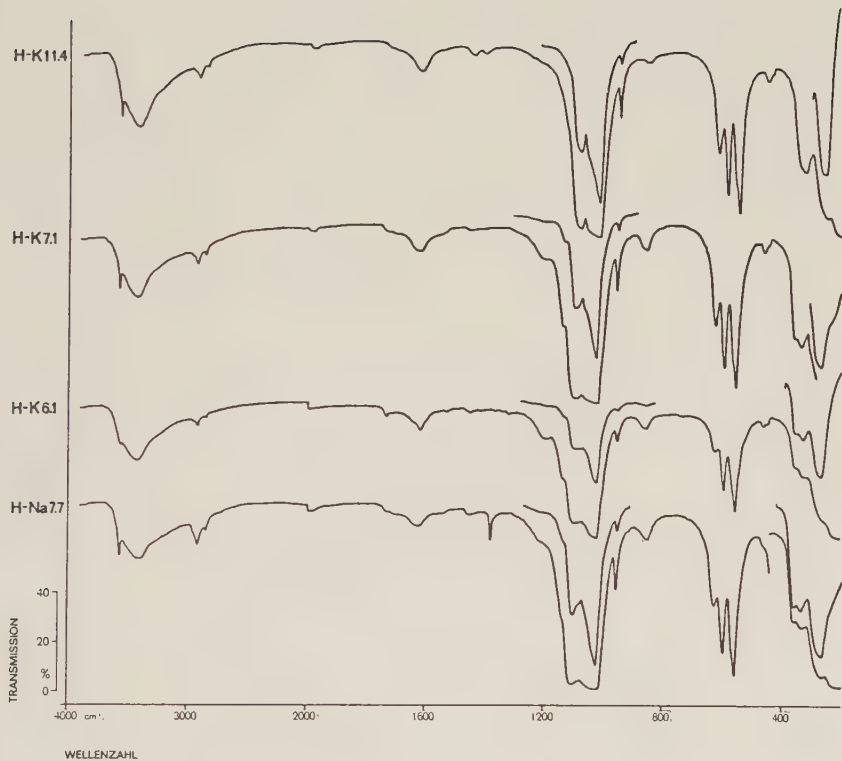


Abbildung 28:

IR-Spektren von Apatiten, die aus carbonatfreier Lösung
bei unterschiedlichen p_H -Werten gefällt wurden

Tabelle 20 :

p_H -Abhängigkeit der Gitterparameter von Apatiten aus carbonatfreier Lösung

Probe	$p_H(1)$	$p_H(2)$	a_o (pm)	Δa_o (pm)	c_o (pm)	Δc_o (pm)	V_E (nm ³)	c/a
H-K11.4	11.4	7.5	944.6	0.4	690.6	0.3	0.5336	0.731
H-K 7.1	7.1	4.3	944.6	0.6	688.4	0.8	0.5319	0.729
H-K 6.1	6.1	3.8	946.0	0.3	688.9	0.4	0.5339	0.728
H-Na7.7	7.7	5.1	944.1	0.7	689.0	0.6	0.5318	0.730

$p_H(1)$: vor Fällungsbeginn

$p_H(2)$: Mutterlauge

V_E : Elementarzellenvolumen

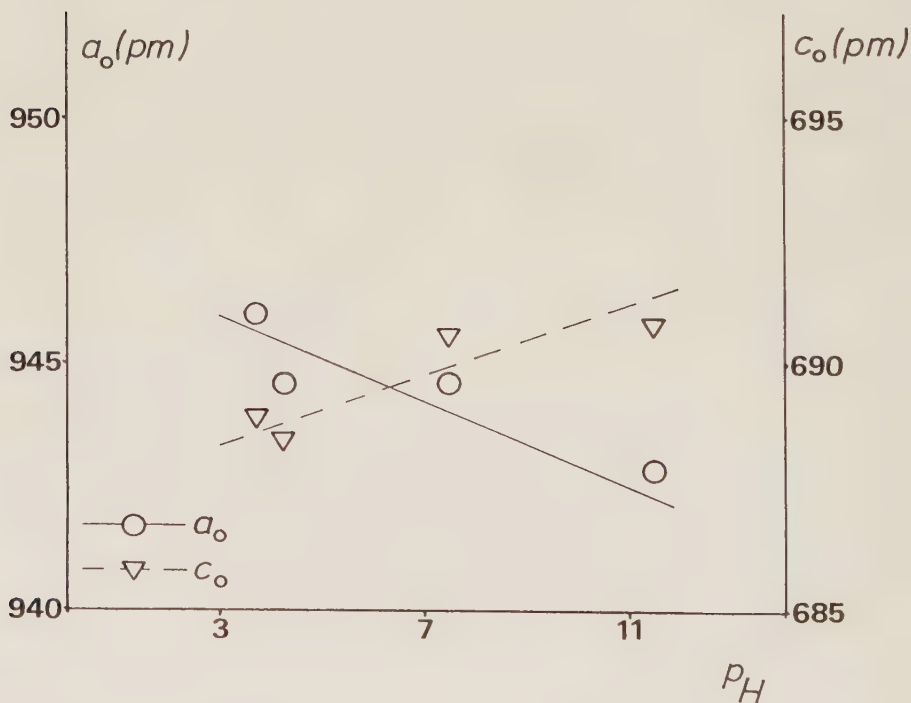


Abbildung 29:

Gitterparameter der Apatite aus carbonatfreier Lösung --
Abhängigkeit vom p_H -Wert der Mutterlauge

3.2.2. Fällung in Gegenwart von Lithium

Die röntgenographische Auswertung ergab, daß sich ein Teil des zunächst (vor Fällungsbeginn) ausgefallenen Li_3PO_4 in Apatit umgewandelt hatte. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich kaum von denen der entsprechenden K-Probe (KO.O):

$$a_0 = 943.0 \text{ pm}$$

$$c_0 = 690.5 \text{ pm}$$

Das IR-Spektrum (Abb. 31) zeigt eine deutliche Abschwächung der OH-Streckschwingung, die OH-Librationsschwingung bei 630 cm^{-1} ist nicht zu erkennen. Ferner deuten schwache (apatitische) C-O-Banden auf den Einbau geringer Mengen an Carbonat hin. Ein Einbau von Lithium konnte auf Grund des entstandenen Zweiphasengemisches nicht nachgewiesen werden.

3.2.3. Fällung von "ACP"

Das IR-Spektrum zeigt breite Wasserbanden bei 1630 und 3450 cm^{-1} . Apatit-typische OH-Banden sind nicht zu erkennen. Die P-O-Banden sind schlecht aufgelöst. Ferner tritt eine scharfe Bande bei 1381 cm^{-1} auf (Abb. 31).

Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 30) zeigt breite, sehr diffuse Linien, die aber im Bereich der Apatit-Hauptreflexe liegen; lediglich der 002-Reflex ist auflösbar.

$$c_0 = 687.7 \text{ pm}$$

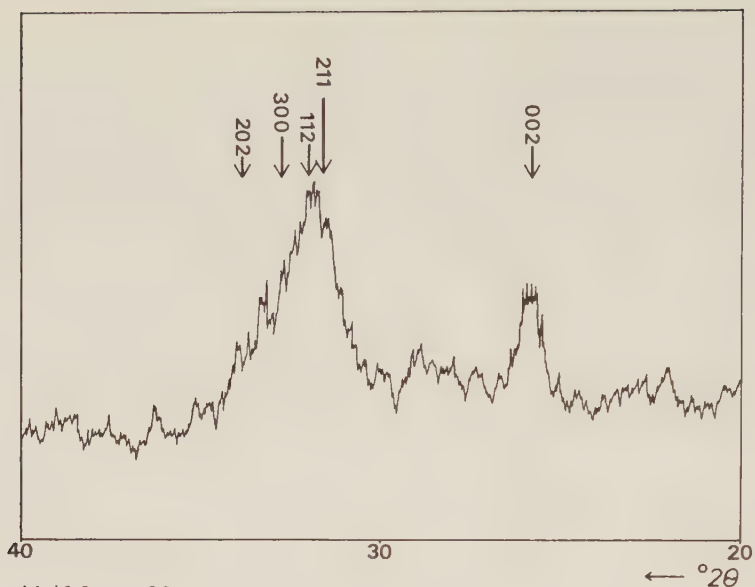


Abbildung 30:

Röntgendiffraktogramm von gefälltem "ACP"

(Pfeillänge = rel. Intensität der HAP-Reflexe)

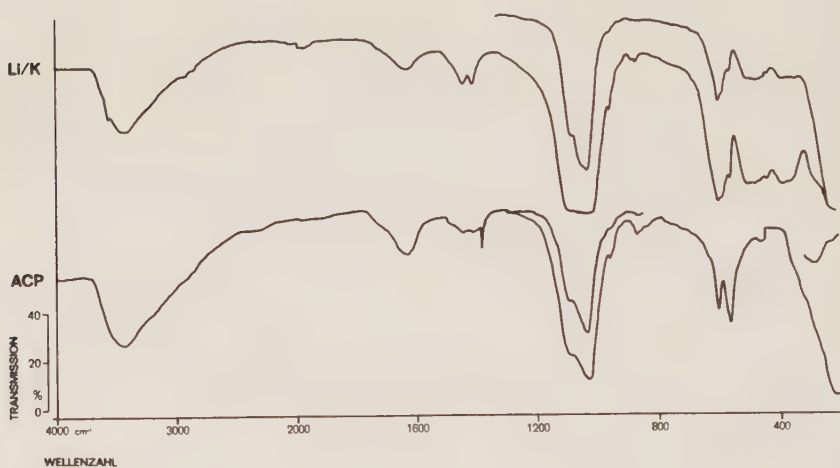


Abbildung 31:

IR-Spektren von gefälltem "ACP" und von

in Gegenwart von Li^+ gefälltem Apatit

3.3. Einbau von Sulfationen durch Fällung

Die OH-Banden sind gegenüber Probe KO.O abgeschwächt, die OH-Librationsbande bei 630 cm^{-1} in Gegenwart von Na deutlicher als in Gegenwart von K. Probe S-Na ist zudem etwas carbonathaltig (evtl. auf Grund der verwendeten NaOH-Lösung). Die Gitterparameter sind bei Probe S-Na deutlich kleiner als bei Probe S-K:

$$\text{S-Na} : a_o = 941.9 \pm 1 \text{ pm} \quad c_o = 689.0 \pm 2 \text{ pm}$$

$$\text{S-K} : a_o = 943.8 \pm 2 \text{ pm} \quad c_o = 690.1 \pm 0 \text{ pm}$$

Verschiebungen der P-O-Banden durch Überlagerung von S-O-Banden können nicht festgestellt werden (Abb. 32).

Ebensowenig war Schwefel in den Bodenkörpern durch energiedispersive Analyse nachzuweisen (Abb. 33).

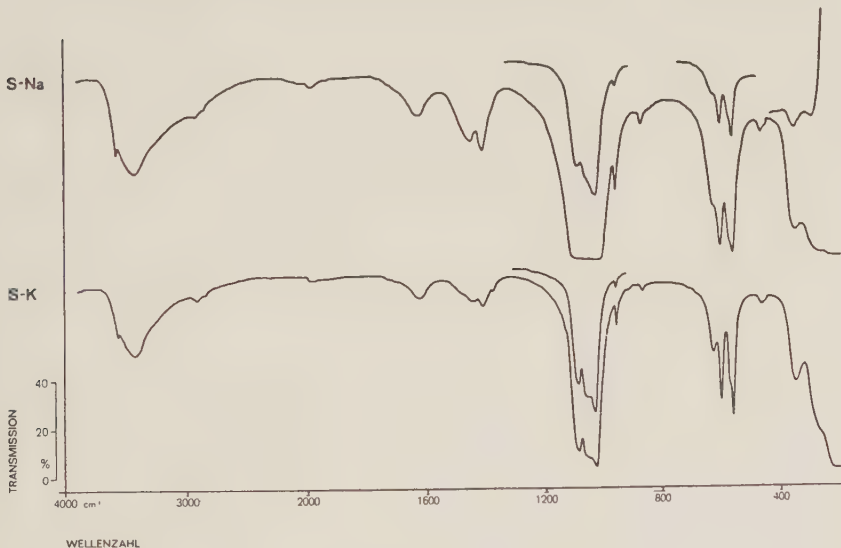


Abbildung 32:

IR-Spektren von Apatiten, die in Gegenwart von SO_4^{2-} gefällt wurden

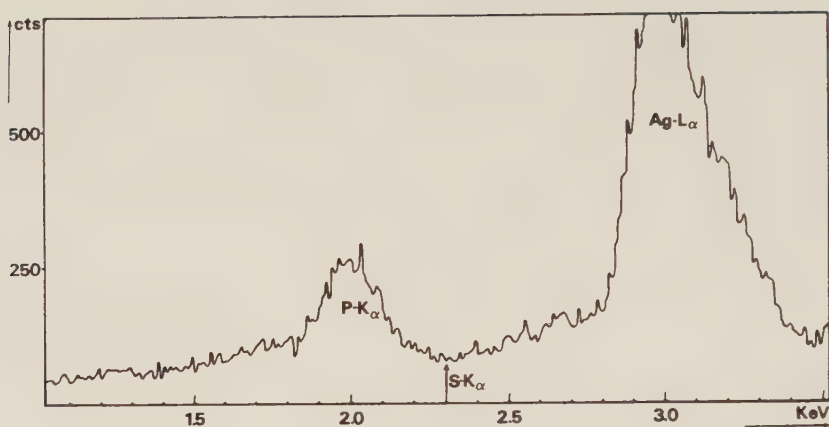


Abbildung 33:

Energiedispersive Analyse —

Probe S-Na (identisch mit Probe S-K)

Das IR-Spektrum von Probe Pb 1.0 (Abb. 35) zeigt nur noch sehr geringe Intensität für die O-H-Streckschwingung; sie ist, ebenso wie sämtliche P-O-Schwingungsbanden, in den langwelligen Bereich verschoben.

Ba^{2+} läßt sich im wässrigen Milieu nur in sehr geringem Ausmaß in das Apatitgitter einbauen. Lediglich Probe Ba0.1 hatte Apatitstruktur mit einer bidirektionalen Gitteraufweitung:

a_{O} : 954.4 pm

c_{O} : 696.7 pm

Im Vergleich mit den ASTM-Werten für einen Hochtemperatur-Bariumapatit (Anhang) resultiert daraus eine Ba^{2+} -Einbaurrate von 8 - 16 %, bezogen auf die Kationenposition. Das EDX-Diagramm (Abb. 36) spricht jedoch eher für einen geringeren Einbau.

Probe Ba0.4 bildete ein vollständig röntgenamorphes Produkt; zwanzigstündiges Glühen an Luft bei 700° führte zur Bildung von $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ mit

a_{O} : 562.0 pm und

a_{O} : 2100.0 pm

Daneben hatte sich eine weitere, kristalline Phase gebildet, die nicht identifiziert werden konnte (Tab. A4); mit Sicherheit handelt es sich dabei jedoch weder um einen Apatit noch um $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Sind im Fällungsmedium nur Ba^{2+} -Ionen zugegen, so bildet sich von vorneherein kristallines $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ mit

a_{O} : 561.6 pm und

c_{O} : 2107.4 pm

Interessanterweise tritt auch bei Probe Bal.0 eine ähnliche P-O-Bandenverschiebung wie bei Probe Pbl.0 (Apatitstruktur!) auf (Abb. 35).

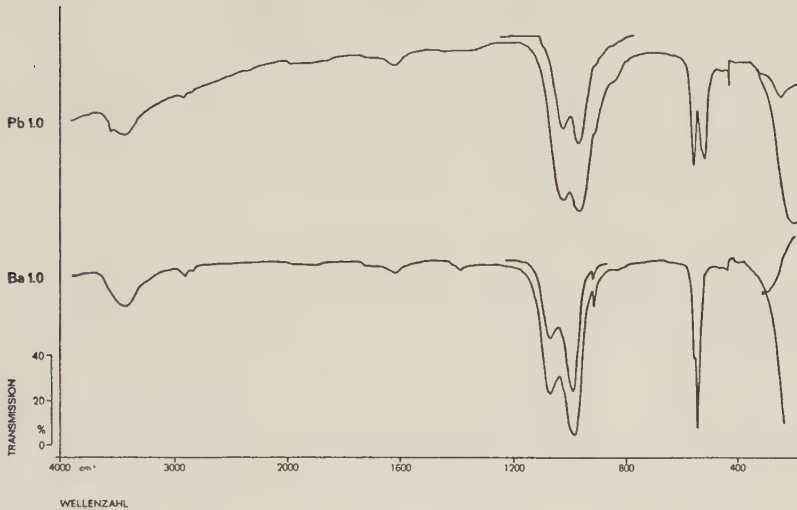


Abbildung 35:

IR-Spektren gefällter, Pb²⁺- und Ba²⁺-haltiger Apatite

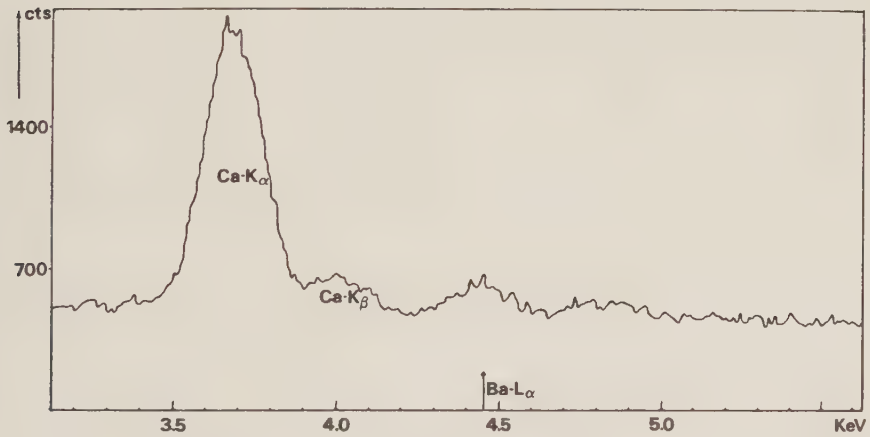


Abbildung 36:

Energiedispersive Analyse — Probe Ba 0.1

3.5. Ionenaustauschversuche

3.5.1. Austausch von Phosphat gegen Carbonat

Abb. 37 zeigt den zeitlichen Verlauf der Austauschreaktion anhand der Messung des in Lösung gegangenen Phosphats (vgl. 2.3.1.1.) für verschiedene Carbonatkonzentrationen des angebotenen Elektrolyten. Dabei wurde ein 1/1-Austausch zugrundegelegt.

Durch doppelt-logarithmische Darstellung (Abb. 37b) und Extrapolation erkennt man, daß nach etwa $4 \cdot 10^5$ min. ≈ 280 d ein Sättigungswert von ca. 1.1 % erreicht wird.

Die Austauschgeschwindigkeit sinkt mit zunehmender Annäherung an diesen Sättigungswert. Allerdings läßt sich für $c = \text{konst.}$ kein einfaches Zeitgesetz der Form

$$dX_{\text{eff}}/dt = k \cdot (1 - X_{\text{eff}}/X_S) \quad (19)$$

mit X_S = Sättigungswert

aufstellen; offenbar liegt eine komplexere Austauschkinetik vor. Der Austausch ist stark p_H -abhängig (Abb. 38, Tab. 23): während die Austauschrate in Gegenwart von K^+ gegen hohe p_H -Werte kontinuierlich abnimmt, steigt sie bei Anwesenheit von Na^+ ab ca. $p_H = 12.5$ wieder deutlich an. Im Bereich von p_H 10 - 12 ist die Austauschrate der Na-Proben durchweg etwas geringer als die der entsprechenden K-Proben.

Die Löslichkeit des verwendeten Apatits nimmt in carbonatfreier Lösung mit steigendem p_H -Wert zu (Abb. 38, Tab. 23).

Während der p_H -Wert im Verlauf der Austauschreaktion grundsätzlich etwas ansteigt, sinkt er bei entsprechenden Referenzproben (für $p_H < 13$) deutlich ab (Tab. A13).

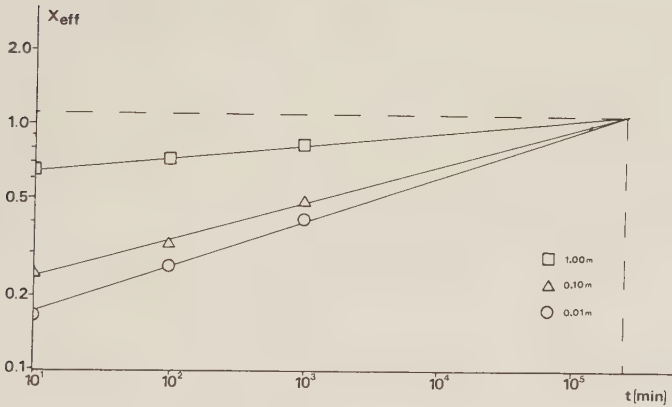
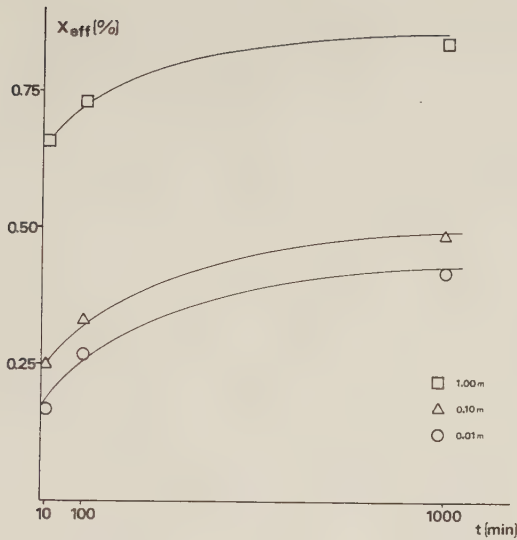


Abbildung 37:

Ionenaustausch $\text{PO}_4 \longleftrightarrow \text{CO}_3$ an Hydroxylapatit (S11)

a) Zeitabhängigkeit der effektiven Austauschrate

$$X_{\text{eff}} = \frac{([\text{PO}_4]_{\text{p}} - [\text{PO}_4]_{\text{o}})}{[\text{PO}_4]_{\text{HAP}}} \cdot 100$$

mit $[\text{PO}_4]_{\text{p}}$ = mMol PO_4 in der überst. Carbonatlösung

und $[\text{PO}_4]_{\text{o}}$ = mMol PO_4 in der Vergleichslösung

b) Doppelt-logarithmische Darstellung:

Extrapolation führt zu gemeinsamem Sättigungswert

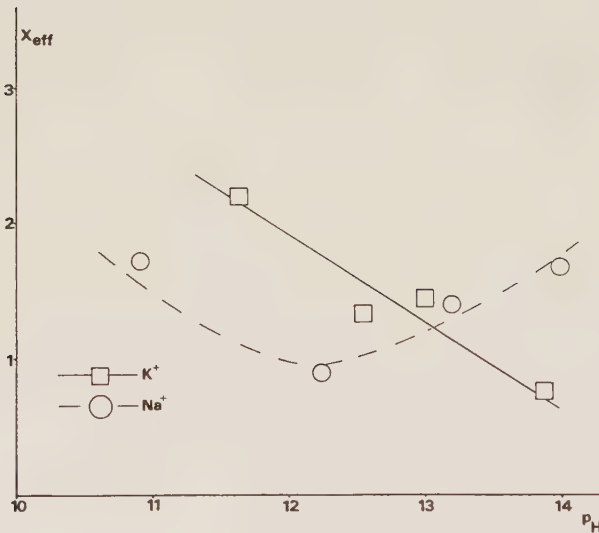
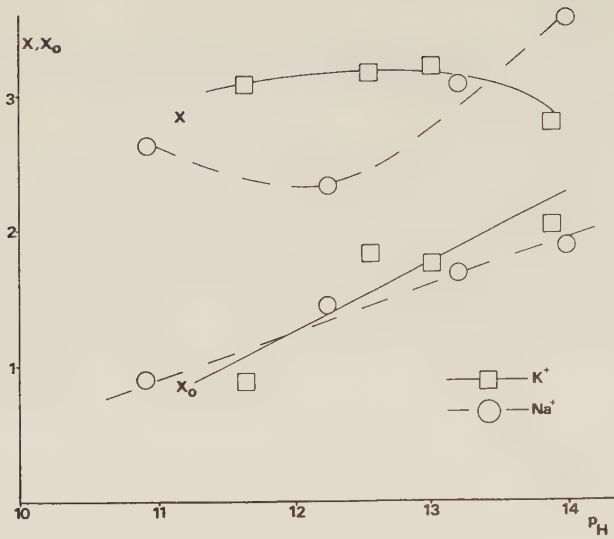


Abbildung 38:

Ionenaustausch $PO_4 \leftrightarrow CO_3$ an Hydroxylapatit (S11)
 — p_H -Abhängigkeit

X : % in Lösung gegangenes PO_4^{3-} (CO_3 -haltige Lsg.)

X_0 : % in Lösung gegangenes PO_4^{3-} (CO_3 -freie Lsg.)

$X_{eff} = X - X_0$

Tabelle 22 :

Zeit - und Konzentrationsabhängigkeit der Austauschrate X_{eff}

Probe	X	X_0	X_{eff}	P(%)
1/-2	0.26	0.09	0.17	16.0
2/-2	0.44	0.18	0.26	24.5
3/-2	0.77	0.34	0.43	40.6
1/-1	0.41	0.15	0.26	24.5
2/-1	0.57	0.24	0.33	31.1
3/-1	0.97	0.48	0.49	46.2
1/ 0	0.89	0.22	0.67	63.2
2/ 0	1.03	0.30	0.73	68.9
3/ 0	1.48	0.63	0.85	80.2

$P = X_{\text{eff}}/X_{\text{eff,lim}} \cdot 100$ mit $X_{\text{eff,lim}} = 1.06$
 Probenbezeichnung : log t / log C

Tabelle 23 :

p_H -Abhängigkeit der Austauschrate in Gegenwart von K^+ oder Na^+

Probe	$p_H(1)$	$p_H(2)$	X	X_0	X_{eff}
I-K1	11.52	11.77	3.09	0.88	2.21
I-K2	12.50	12.59	3.17	1.84	1.33
I-K3	13.01	13.03	3.23	1.76	1.47
I-K4	13.88	13.92	2.79	2.01	0.78
I-Na1	10.87	10.95	2.60	0.89	1.71
I-Na2	12.20	12.32	2.34	1.46	0.88
I-Na3	13.13	13.27	3.08	1.66	1.42
I-Na4	14.00	13.98	3.58	1.89	1.69

$p_H(1)$: vor dem Ionenaustausch
 $p_H(2)$: nach dem "

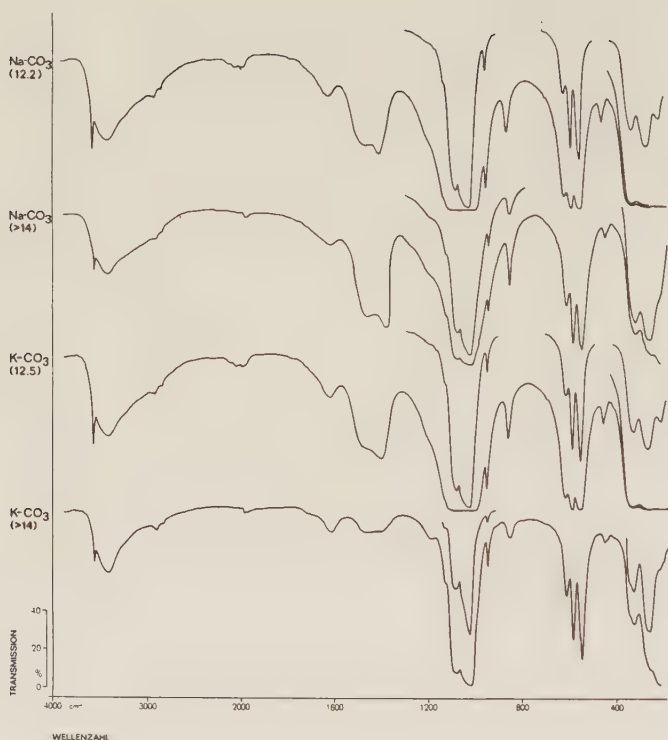


Abbildung 39:

IR-Spektren der Bodenkörpern nach dem PO_4/CO_3 -Austausch bei unterschiedlichen p_H -Werten

Die IR-Spektren eines Teils der Bodenkörper (Abb. 39) bestätigen in eindrucksvoller Weise die Abhängigkeit der Austauschrate vom p_H -Wert und der Art des Alkalikations.

Auffällig ist hier zudem die starke Abnahme der OH-Bandenintensitäten, bei $\text{p}_\text{H} > 14$, die unabhängig vom Alkalikation erfolgt.

Die Auflösung der P-O-Banden ist durchweg erheblich besser als bei gefällten carbonathaltigen Apatiten.

3.5.2. Austausch von OH^- gegen F^- oder Cl^-

Fluorid:

Die p_H/t -Kurve (Abb. 40) zeigt ein deutliches Ansteigen des p_H -Wertes.

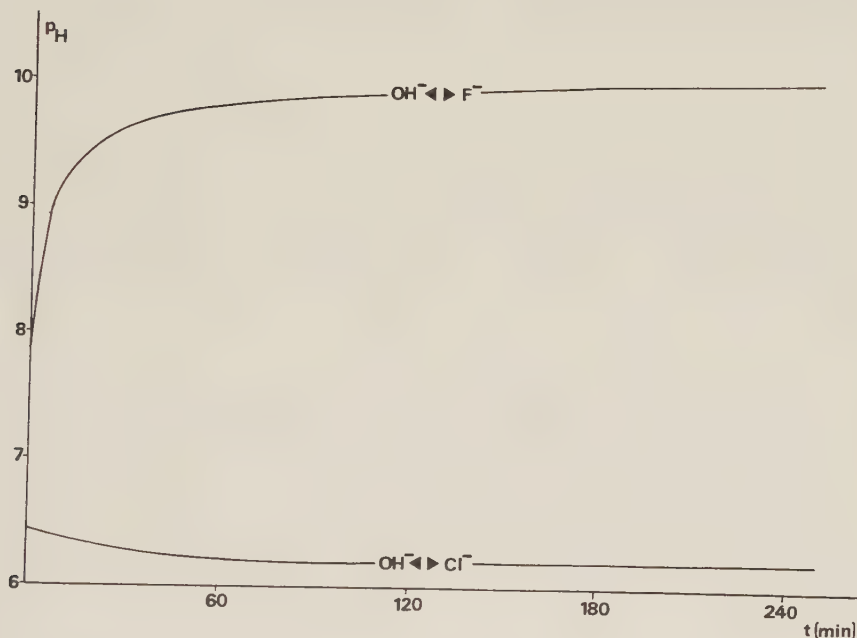
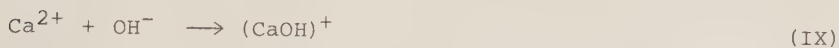


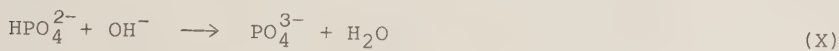
Abbildung 40:

Ionenaustausch $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-/\text{Cl}^-$ an Hydroxylapatit (S11) —
zeitliche p_H -Änderung

Vernachlässigt man die Löslichkeit des Apatits und damit verbundene Folgereaktionen wie



und



(s. Diskussion), so läßt sich die Austauschrate berechnen nach:

$$Y(t) = (\text{OH})_1(t) / (\text{OH})_s(0) * 100$$

mit $(\text{OH})_1$: OH^- -Ionen in Lsg.

und $(\text{OH})_s$: ursprünglicher OH^- -Gehalt des eingesetzten "HAP".

Die Austauschkinetik (Abb. 41) besitzt sigmaoiden Charakter: nach einer Anlaufphase (ca. 10 min.), in der etwa gilt:

$$Y(t) = 0.0043 * t^{1.31}$$

folgt die Austauschreaktion bis ca. 1000 min. in sehr guter Näherung einem parabolischen Zeitgesetz:

$$Y(t) = 0.042 * t^{0.48}$$

bzw. $Y(t) \sim \sqrt{t}$

Danach scheint ein Sättigungseffekt einzutreten. Nach 120 d wären demnach erst 1.41 % aller OH^- -Ionen durch F^- ersetzt.

Das IR-Spektrum (Abb. 42) zeigt im Widerspruch dazu eine deutliche Abschwächung der O-H-Schwingungsbanden.

Die aufgezeichnete p_{H} -Kurve war praktisch unabhängig von der Rührgeschwindigkeit.

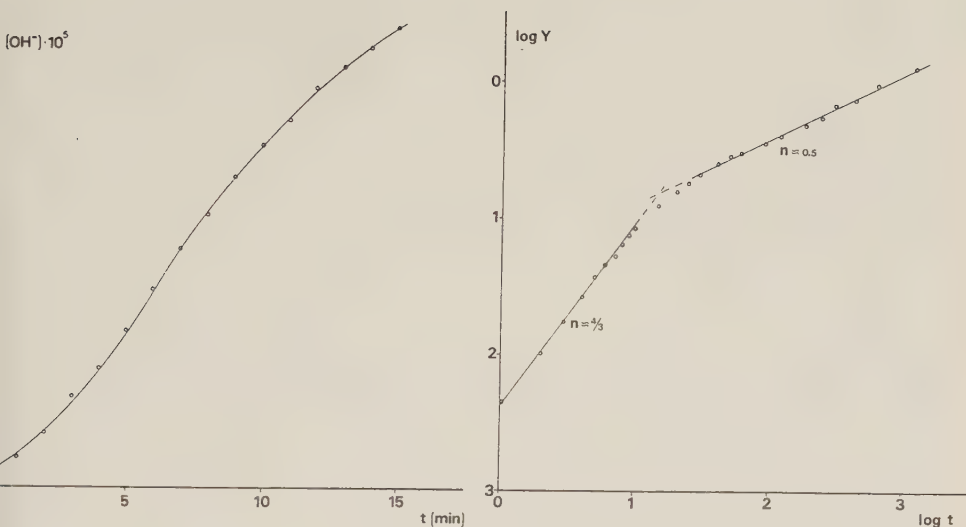


Abbildung 41:

Austauschkinetik $OH^- \longleftrightarrow F^-$ an Hydroxylapatit:

a) Anstieg der Hydroxylionenkonzentration in der Anlaufphase

b) Austauschrate Y — Zeitliche Änderung

$Y = \alpha \cdot t^n$ mit $Y = \%$ ausgetauschte OH^- -Ionen

Aus doppelt-logarithmischer Darstellung lässt sich n aus der Steigung entnehmen:

$$\log Y = \log \alpha + n \cdot \log t$$

Chlorid:

Es erfolgt keine Änderung des p_H -Wertes (Abb. 40).

Das IR-Spektrum (Abb. 42) ist identisch mit dem des Substrats.

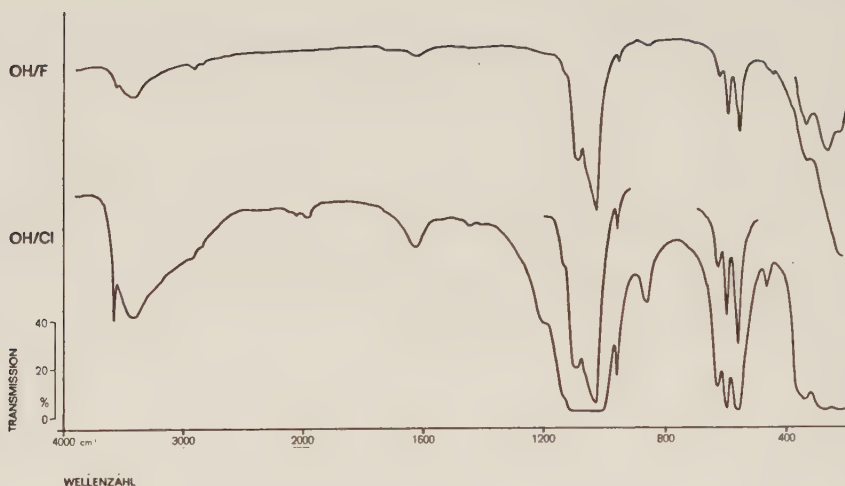


Abbildung 42:

IR-Spektren der Bodenkörper nach dem Austausch

$\text{OH}^- \longleftrightarrow \text{Hal}^-$ (Hal = F, Cl)

3.5.3. Qualitative Untersuchung von Austauschvorgängen an Hydroxylapatit

3.5.3.1. Austausch von Calcium gegen Natrium oder Kalium

Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des eingesetzten Apatits (Abb. 43) zeigt, daß in Gegenwart der Chloride im neutralen Bereich keine Änderung bezüglich der Intensitäten eingetreten ist; dagegen kommt es im stark alkalischen Bereich ($\text{pH} > 14$) in beiden Fällen zu einer deutlichen Abschwächung der OH-Banden (|).

Eine Änderung der Gitterparameter wurde nicht beobachtet.

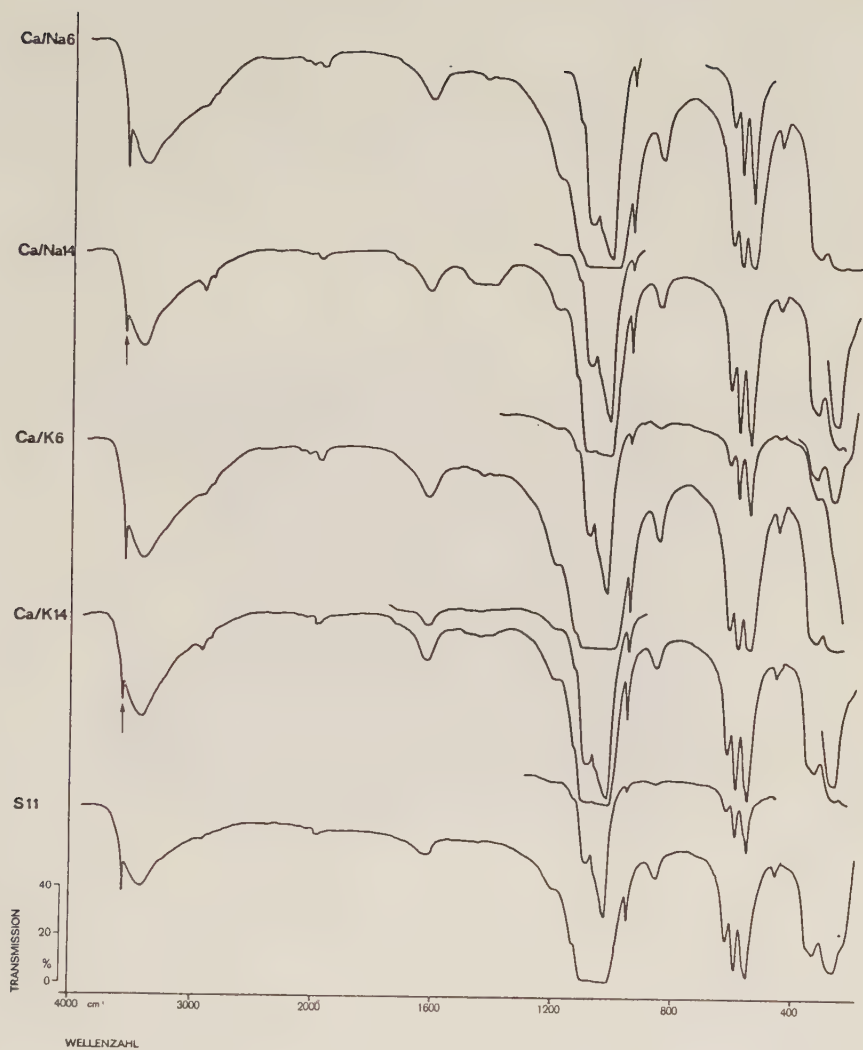


Abbildung 43:

IR-Spektren der Bodenkörper nach dem Austausch
 $\text{Ca}^{2+} \longleftrightarrow \text{M}^{+}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) an Hydroxylapatit (S11)
im Vergleich zum Ausgangsprodukt

3.5.3.2. Austausch von Calcium gegen Magnesium, Blei oder Barium

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der Bodenkörper ergab, daß in Gegenwart von Mg^{2+} oder Ba^{2+} keine Änderung der Gitterparameter gegenüber der Ausgangssubstanz erfolgt ist; dagegen führt die Anwesenheit von Pb^{2+} zu einer merklichen Aufweitung der Elementarzelle in beiden Richtungen:

$$a_0 = 947.2 \pm 0.4 \text{ pm}$$

$$c_0 = 695.0 \pm 0.5 \text{ pm} \quad c/a = 0.734$$

Mit dem Ergebnis aus 3.4. (Abb. 34) ergibt sich somit ein Molenbruch $x_{\text{Pb}} \approx 0.08$.

3.5.4. Charakterisierung des eingesetzten Hydroxylapatits

Die Messung der spezifischen Oberfläche mit dem Areameter ergab einen Wert von $32.1 \pm 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tab. A9).

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 44) zeigt stark verwachsene, etwa $1 - 10 \mu\text{m}$ große Agglomerate; ein einheitlicher Habitus der Kristallite ist nicht erkennbar. Zum Teil liegen stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von ca. $200 - 500 \text{ nm}$ und einem Durchmesser von ca. $50 - 100 \text{ nm}$ vor.

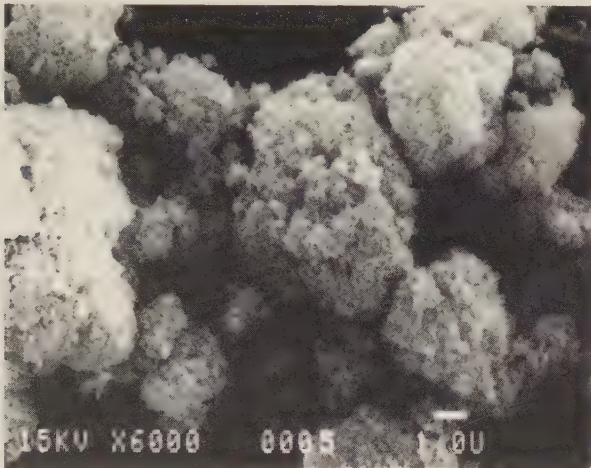


Abbildung 44:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des
eingesetzten Hydroxylapatits (S11)

Gitterkonstanten:

$$a_o = 944.1 \pm 0.3 \text{ pm}$$

$$c_o = 690.1 \pm 0.2 \text{ pm} \quad c/a = 0.731$$

Volumen der Einheitszelle:

$$V_{ez} = 0.53270 \text{ nm}^3$$

Pyknometrische Dichte (Tab. A8):

$$\rho_p = 3.043 \pm 0.009 \text{ g cm}^{-3}$$

----> Molmasse: 976.1

Im Vergleich dazu ergibt sich unter Verwendung der theoretischen Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ für HAP eine röntgenographische Dichte von

$$\rho_r = 3.132 \text{ g cm}^{-3}$$

Das IR-Spektrum (Abb. A3) zeigt eine breite Bande bei 871 cm^{-1} , die nach ELLIOT (44) einer HO-P-Schwingung zugeordnet werden muß; ansonsten entspricht das Spektrum dem des Hydroxylapatits (Abb. A4).

Das Ausheizen der Probe bei 150°C an Luft (14h) und anschließende Messung der Resorption von Wasser ergab, daß ca. $1.97 \% \approx 1.10$ Mol Wasser/Mol Apatit (für $\text{MG} = 1000$) reversibel adsorbiert sind:

Die Adsorptionskinetik folgt in guter Näherung einer Funktion

$$\Delta m(t) = 0.845 + 1.125 - 3.3 \cdot 10^{-4} \cdot t \cdot e^{-0.048 \cdot t}$$

Das vorliegende System läßt sich somit zufriedenstellend mit der LANGMUIRSchen Theorie behandeln (vgl. 2.6.4.).

Extrapolation auf $t = 0$ führt zu:

$$\Delta m(0) = 1.972 \%$$

Der Verlust an spezifischer Oberfläche durch Ausheizen ergibt daraus:

$$\Delta A_s = 0.845 / 1.972 \cdot 100 = 42.8 \%$$

Für die beiden (normierten) Geschwindigkeitskonstanten

ergibt sich:

$$k_1 = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{Adsorption})$$

und

$$k_2 = -1.6 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{Desorption})$$

Glühen bei 1000°C an Luft (4h) führte zu einer irreversiblen Massenabnahme von 3.08 %; unter der Annahme, daß der verwendete Apatit völlig carbonatfrei ist, entspricht dies einem Wasserverlust von ca. 1.5 H₂O pro Formeleinheit.

Somit liegen 0.4 H₂O/Formeleinheit (= 1.5 - 1.1) in Form von "strukturellem" Wasser vor.

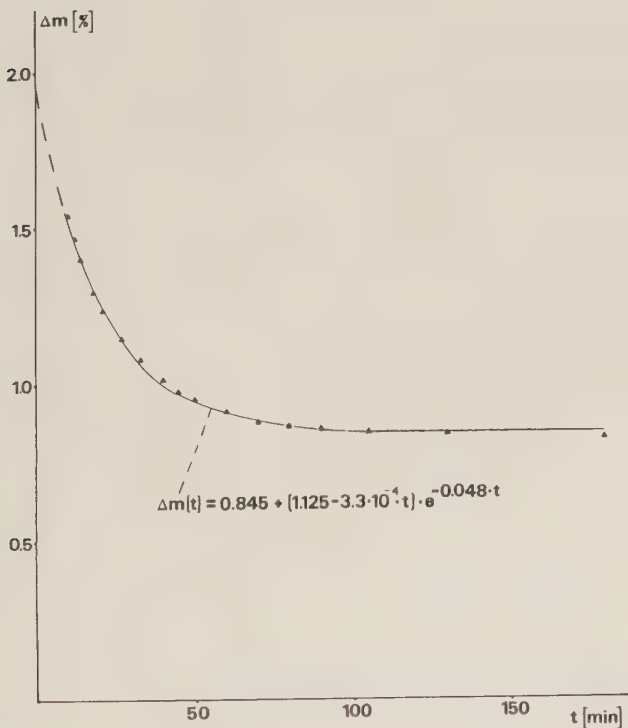


Abbildung 45:

Zeitlicher Verlauf der Resorption von Wasser an bei 150 °C ausgeheiztem Hydroxylapatit (S11)

Das Röntgendiffraktogramm der geglähten Probe zeigte, daß sich nennenswerte Mengen an β -TCP gebildet hatten, die Apatitlinien waren jedoch noch deutlich vorhanden (s. 3.8.3.).

3.6. Carbonathaltiger Apatit aus Calcit

Die röntgenographische und infrarotspektrometrische Auswertung ergab, daß die Umsetzung



nach 48h (CAP-R48) noch nicht vollständig abgelaufen war. Die Beugungsreflexe des Calcits sind noch deutlich vorhanden; ebenso zeigt das IR-Spektrum (Abb. 46) noch die charakteristischen C-O-Banden des Calcits.

Nach 96 h war die Umsetzung dagegen fast vollständig; lediglich die 710 cm^{-1} -Bande des Calcits ist noch andeutungsweise erkennbar (†).

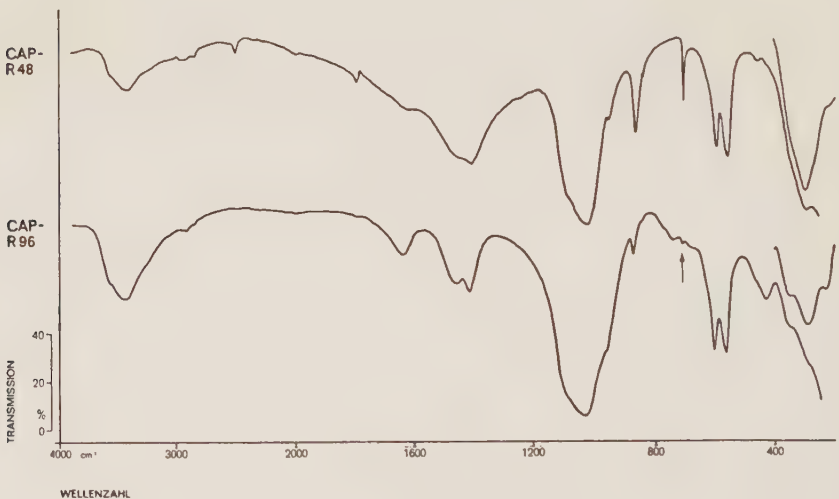


Abbildung 46:
IR-Spektren von carbonathaltigem Apatit aus Calcit
nach ROMO (115)

Aus der vom Bodenkörper aufgenommenen Menge an PO_4^{3-} (Tab. 24) resultiert ein Ca/P-Verhältnis von 1.69, - ein Wert, der bereits im Stabilitätsbereich der Apatite liegt.

Tabelle 24 :						
CAP aus Calcit - Phosphataufnahme des Bodenkörpers						
Probe	mMol Ca^{2+} (s)	ΔE_{820}	$\mu\text{g } \text{PO}_4^{3-}$ (Test)	mMol PO_4^{3-} (l)	mMol PO_4^{3-} (s)	Ca/P
CAP-R48	5	0.851	31.3	7.91	2.09	2.39
CAP-R96	5	0.759	27.9	7.05	2.95	1.69
(s) : im Bodenkörper (l) : in Lösung						

Mit fortschreitender Umwandlung erfährt das Apatitgitter eine Kontraktion der hexagonalen Basisfläche (Abnahme von a_0 , Tab. 25), während c_0 annähernd gleich bleibt.

Tabelle 25 :					
CAP aus Calcit - Gitterparameter					
Probe	a_0 (pm)	Δa_0 (pm)	c_0 (pm)	Δc_0 (pm)	c/a
CAP-R48	939.2	0.3	690.2	0.4	0.735
CAP-R96	936.9	0.7	690.0	0.4	0.737

3.7. Fluorapatit aus Hydroxylapatit

Nach Entfernung des entstandenen Calciumoxids durch Wasserbehandlung blieb ein apatitischer Bodenkörper zurück:

$$a_o = 939.8 \pm 0.4 \text{ pm}$$

$$c_o = 689.6 \pm 0.6 \text{ pm}$$

Das IR-Spektrum (Abb. 47) zeigt ein schwaches Signal für die O-H-Streckschwingung, deren Vibrationsenergie (3539 cm^{-1}) jedoch geringer ist als beim Hydroxylapatit (3575 cm^{-1}). Die O-H-Deformationsschwingung ist nicht erkennbar: Bei 745 cm^{-1} tritt eine neue Bande auf, die sonst nicht beobachtet wurde. Die P-O-Schwingungsbanden im Bereich um 1050 cm^{-1} haben gegenüber HAP geringe Unterschiede im Intensitätsverhältnis.

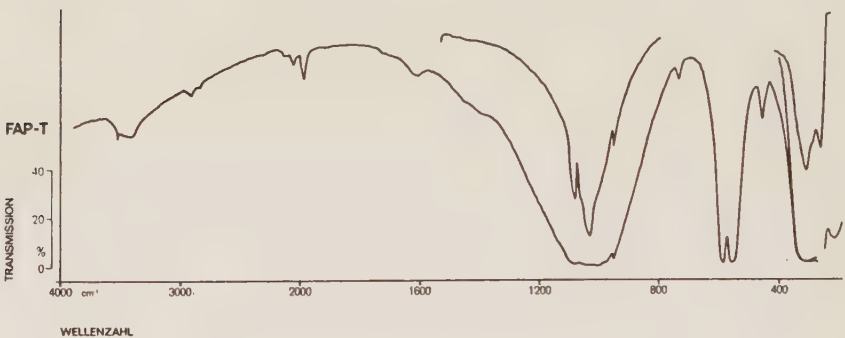


Abbildung 47:

IR-Spektrum von Fluorapatit aus Hydroxylapatit

3.8. Thermisches Verhalten von synthetischen und natürlichen Apatiten

3.8.1. Sinterversuche

Die Ergebnisse der Temperaturbehandlung für die bei 800 bzw. 1000°C an Luft geglühten Proben sind in Tab. 26 dargestellt. Fast in jedem Fall bildete sich beim Glühen neben HAP (deutlicher Intensitätsanstieg der O-H-Banden, Abb. 48-50) eine weitere Phase, - ein Indiz dafür, daß das Ausgangsmaterial ein vom theoretischen Wert für HAP (1.67) abweichendes Ca/P-Verhältnis hatte.

Tabelle 26 : Ergebnisse der Glühversuche - zusätzlich gebildete Phasen			
Probe	T (°C)	t (h)	Phase
CAP-R96	500	24	-
CAP-R96	600	24	CaO
CAP-R96	700	24	CaO, OAP
CAP-R96	800	24	CaO, OAP
CAP-I	500	24	-
CAP-I	600	24	CaO
CAP-I	700	24	CaO
CAP-I	800	24	OAP
V 1	1000	24	CaO
S11	450	24	-
S11	700	24	β -TCP
S11	1000	24	β -TCP
K0.0	800	24	β -TCP
K2.0	800	24	CaO
Na2.0	800	24	-

"Hydroxylapatit" (S11):

Glühen bei 700°C führte zur Bildung nennenswerter Mengen an β -TCP, während bei 450°C noch keine Phasenumwandlung erfolgte (Abb. 48).

Eine genauere Untersuchung der β -TCP-Bildung wurde mittels Hochtemperaturdiffraktometrie durchgeführt (s. 3.8.3.) Das 1000°C-Glühprodukt zeigte in wässriger Suspension eine p_H -Wert von 7.60 (Ausgangsprodukt: 6.65).

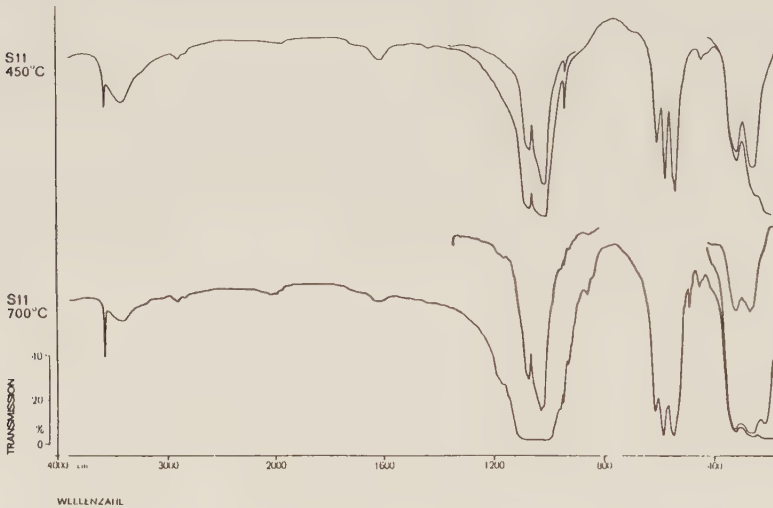


Abbildung 48:

IR-Spektren von "HAP" (S11) nach Temperaturbehandlung bei 450 und 700°C.

Knochenmineral (V1), 1000°C (=V3):

Abb. 49 zeigt eine deutliche CaO-(Oberflächen-OH)-Bande bei 3641 cm^{-1} neben einer schwachen 3540 cm^{-1} -Bande ($\dagger$). Ansonsten entspricht das Spektrum dem des Hydroxylapatits (Abb. A4); C-O-Schwingungen sind nicht mehr vorhanden. Die Kristallinität des Materials nahm deutlich zu (Abb. A8).

p_H -Wert der wässrigen Suspension: 10.80

Das Aufschmelzen des Knochenmaterials an Luft bei 1600°C führte zu einer Zersetzung der Apatitstruktur in β -TCP, α -TCP (Hochtemperaturmodifikation) und Tetracalciumphosphat ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$) (Tab. A6).

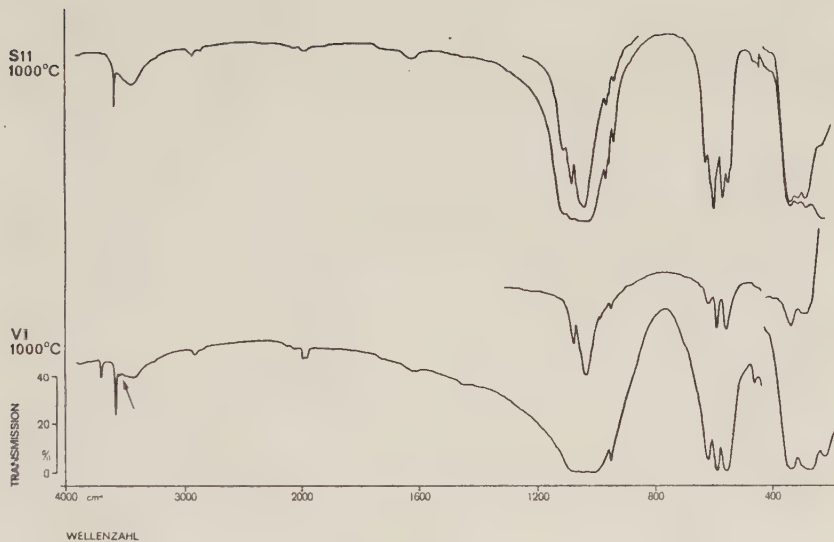


Abbildung 49:

IR-Spektrum der 1000°C-Glühprodukte von "HAP" (S11)
und Knochenmineral (V1)

CAP durch Ionenaustausch (CAP-I):

Die thermische Abspaltung von CO_2 beginnt erst über 500°C ; die Intensitätsabnahme der C-O-Schwingungsbanden ist dabei mit einem kontinuierlichen Anstieg beider (apatittypischer) O-H-Banden verbunden (Abb. 50). Die Bildung von CaO erfolgt im gleichen Temperaturbereich. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die hierfür charakteristische Schwingungsbande bei 3641 cm^{-1} zwischen 700 und 800°C wieder verschwindet und statt dessen eine schwache Bande bei 3540 cm^{-1} erscheint (1).

pH -Wert des 800°C -Glühprodukts in wässriger Suspension: 9.80

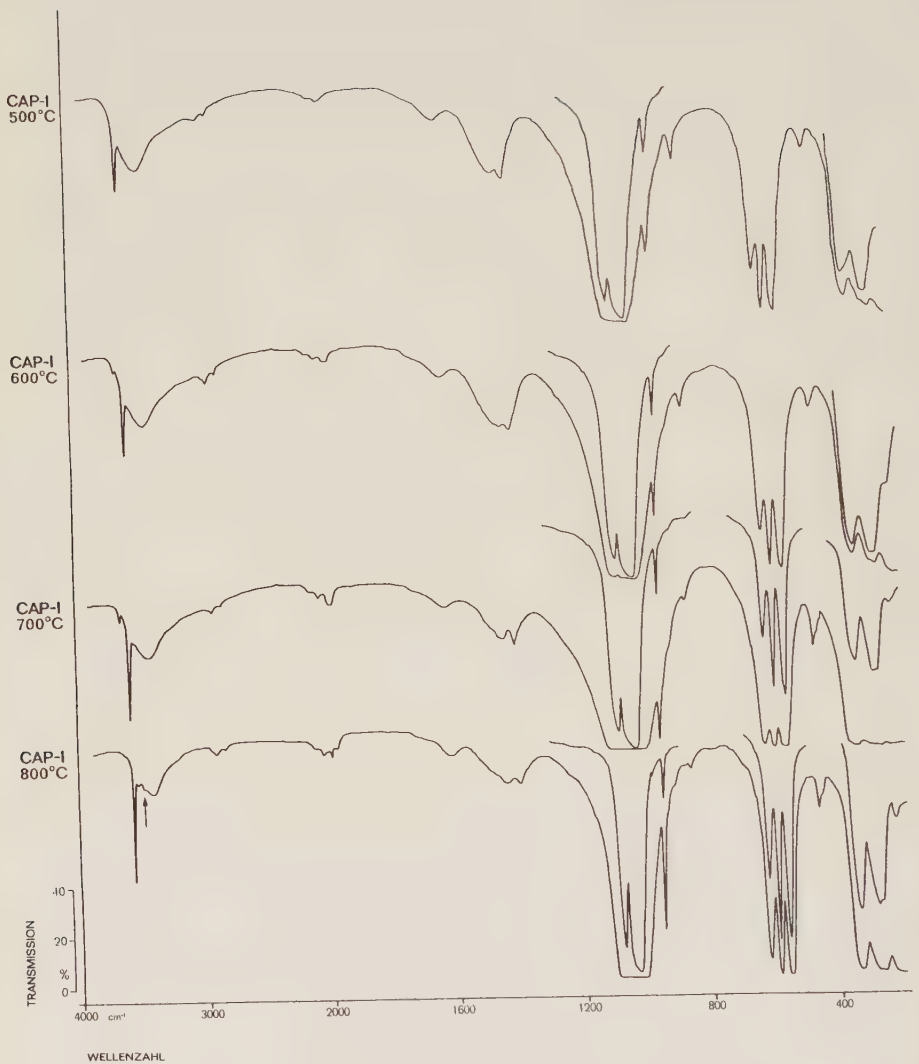


Abbildung 50:

IR-Spektren von carbonathaltigem Apatit durch Ionenaustausch
-- nach Temperaturbehandlung zwischen 500 und 800°C
(je 24h)

CAP aus Calcit (CAP-R 96):

Die Probe zeigt in ihrem Glühverhalten signifikante Unterschiede zu dem des carbonathaltigen Ionenaustauschprodukts (Abb. 51):

Die CaO-Bande tritt erst bei 700°C auf und steigt in ihrer Intensität mit zunehmender Temperatur an. Das C-O-Dublett bei 1412/1458 cm^{-1} (asym. Streckschwingung, ν_3) zeigt mit zunehmender Temperatur kontinuierliche Änderungen im Intensitätsverhältnis (Abnahme der 1412 cm^{-1} - gegenüber der 1458 cm^{-1} -Bande). Simultan treten drei weitere Effekte auf:

- a) Da das Ausgangsprodukt noch geringe Mengen Calcit enthielt, ist dort bei 710 cm^{-1} eine schwache Bande (laterale CO_3 -Biegeschwingung, ν_4) zu erkennen; mit steigender Temperatur wird diese von einer ungewöhnlich starken, breiten Bande überlagert, deren Maximum ebenfalls bei ca. 710 cm^{-1} liegt (!). Diese Bande wurde sonst bei keiner untersuchten Probe gefunden und wird auch in der angegebenen Literatur niemals erwähnt. Es sei jedoch angemerkt, daß die ν_4 -Schwingung nur in Verbindungen beobachtet wird, in denen das Carbonation trigonal-planar vorliegt (Calcit, Aragonit etc.) (9), dagegen in carbonathaltigen Apatiten (aus wässriger Lösung) nicht auftritt. Die Intensität und insbesondere die Breite der beobachteten Bande kann auf keinen Fall mit dem alleinigen Auftreten einer CO_3 -(in plane)-Biegeschwingung erklärt werden (s.u.).
- b) Mit steigender Temperatur nimmt die Auflösung der P-O-Banden im Bereich von 950-1150 cm^{-1} ständig zu; die Bandenform ähnelt schließlich derjenigen von carbonatfreien Apatiten (vgl. 3.1.1.).
- c) Bereits bei 500°C ist eine Aufspaltung der CO_3 -(out of plane)-Schwingung (870/875 cm^{-1}) feststellbar.

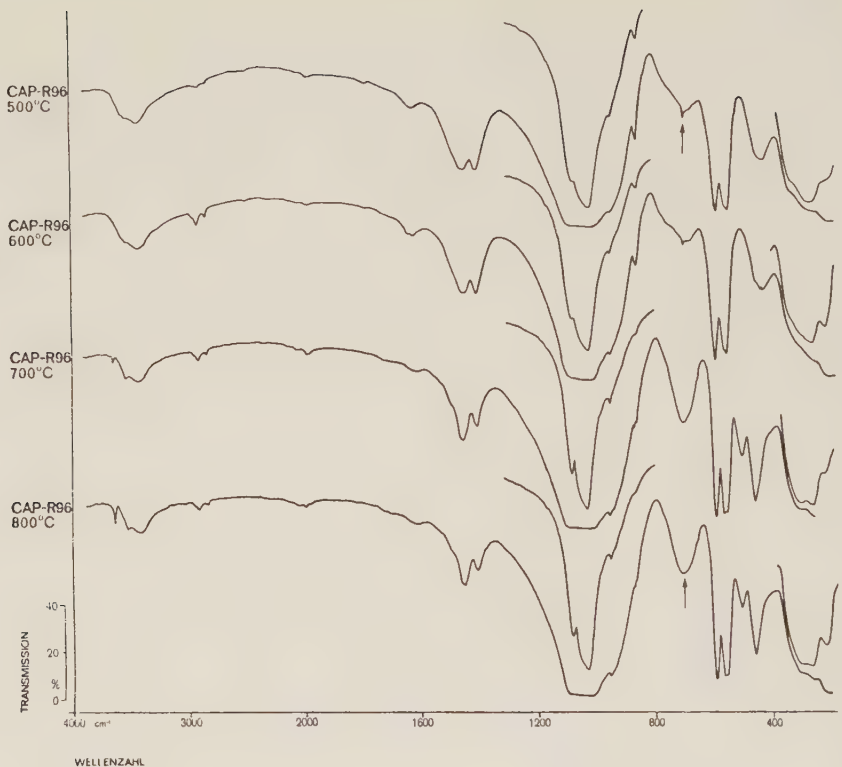


Abbildung 51:

IR-Spektren von carbonathaltigem Apatit aus Calcit
— nach Temperaturbehandlung zwischen 500 und 800°C
(je 24 h)

Insgesamt kann festgestellt werden, daß auch das 800°C-Glühprodukt noch nennenswerte Mengen an Carbonat enthält. Die röntgenographische Auswertung zeigte neben den deutlich Apatitreflexen mehrere schwächere Linien, die keiner geläufigen Calcium-Phosphat/Carbonat/Oxidphase zugeordnet werden können (Tab. A 4).

Die apatitische OH-Bande bei 3575 cm^{-1} , die im Ausgangsprodukt gerade noch erkennbar ist, verschwindet ab etwa 600°C völlig zugunsten einer schwachen Bande bei 3540 cm^{-1} (vgl. Ionenaustauschprodukt).

Im Gegensatz zu allen anderen Proben entstand also hier beim Glühen kein Hydroxylapatit.

Fällungsprodukte (K_2O , K_2O , Na_2O), 800°C :

Alle Glühprodukte zeigen gegenüber den Ausgangsprodukten einen deutlichen Intensitätsanstieg beider O-H-Banden ($630,3575\text{ cm}^{-1}$) sowie ein fast völliges Verschwinden der "H₂O-Bäuche" um 3450 und 1640 cm^{-1} . Auffällig ist jedoch die deutlich geringere Intensität des O-H-Streck-Signals für Na 2.0 gegenüber K 2.0.

Die Entstehung von β -TCP bei der carbonatfreien Probe (K O.O) war röntgenographisch nicht nachweisbar; im IR-Spektrum (Abb. 52) ist jedoch die dafür typische P-O-Bande bei 982 cm^{-1} erkennbar ($\uparrow$). Es kann davon ausgegangen werden, daß hier nur ein schwach unterstöchiometrischer HAP ($\text{Ca/P} < 1.67$) vorlag.

Die Glühprodukte der beiden carbonathaltigen Proben zeigen neben einer Abschwächung auch große Intensitätsverschiebungen für die ν_3 -(asym. Streck)-Schwingung gegenüber dem Ausgangsprodukt. Daneben tritt eine schwache 710 cm^{-1} -Bande auf, die einer CO_3 -(in plane)-Biegeschwingung zugeordnet werden muß (s.o.). Ein Splitting der ν_2 -(out of plane)-Schwingung bei 870 cm^{-1} ist hier nicht erkennbar. Die Auflösung der P-O-Banden im Bereich von $950 - 1150\text{ cm}^{-1}$ ist erheblich besser als in den Ausgangsprodukten und ähnelt derjenigen in carbonatfreien Apatiten.

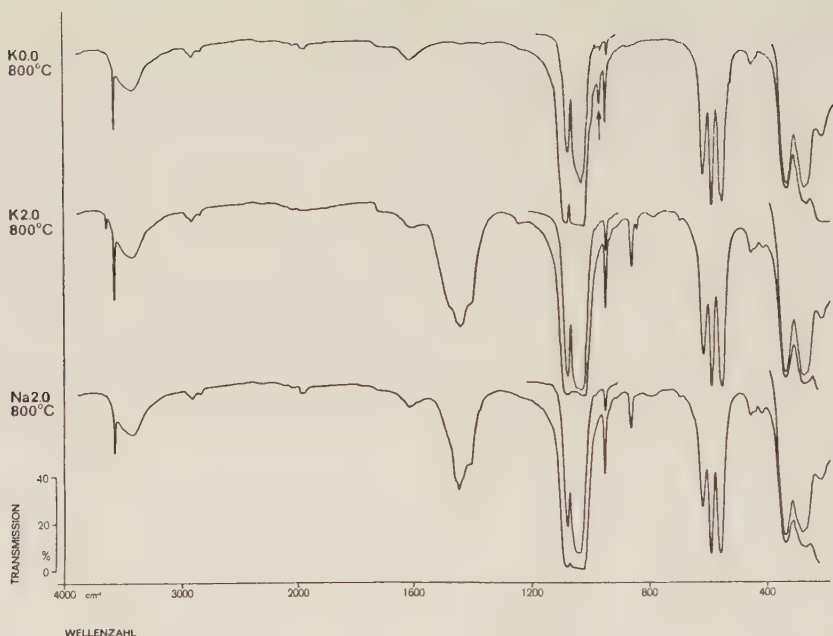


Abbildung 52:

IR-Spektren der 800°C-Glühprodukte von gefällten Apatiten

Probe K 2.0 zeigt zusätzlich CaO-typische Oberflächen-OH-Banden bei $3641/855\text{ cm}^{-1}$, während bei Probe Na 2.0 keine zusätzlichen Banden auftreten. Dieses Calciumoxid kann sich jedoch nicht aus CaCO_3 gebildet haben, da dessen Thermo-dissoziation bei Atmosphärendruck erst bei ca. 850°C beginnt; zudem konnte Calcit röntgenographisch nicht nachgewiesen werden (s. 3.1.1.).

Offensichtlich existiert im Apatitgitter thermisch unterschiedlich stabiles Carbonat, dessen einer Teil bei 800°C noch vorhanden ist. Dies bestätigen in eindrucksvoller Weise die TG-Kurven der beiden Proben (Abb. A5), die deutlich zwei unterschiedliche Temperaturintervalle für die Decarboxylierung zeigen: erst bei 900°C wird völlige Gewichtskonstanz erreicht.

3.8.2. Druck-Temperatur-Profile

Die Art der verwendeten Proben läßt als thermische Abspaltungsprodukte nur H_2O (g) und CO_2 (g) erwarten. Abb. 53 zeigt für alle Proben ein sehr komplexes Zersetzungsverhalten, wobei etliche Gemeinsamkeiten bezüglich der Zersetzungstemperatur auftreten.

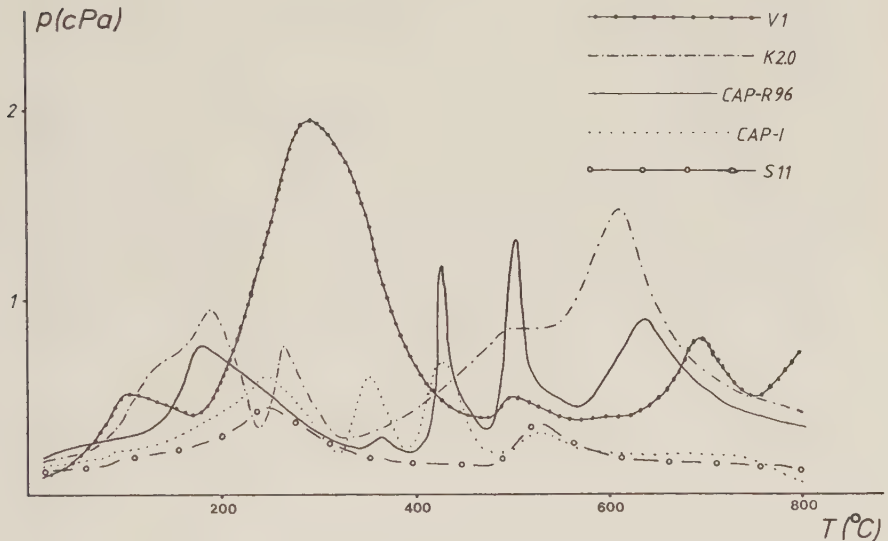


Abbildung 53:
Druck-Temperatur-Zersetzungsprofile

Auf Grund der Ergebnisse von 3.1.1. kann davon ausgegangen werden, daß die Abspaltung von Wasser, sofern dieses nicht sehr fest im Kristallinnern integriert ist, bis etwa 350°C abgeschlossen ist, zumal hier im Hochvakuum gearbeitet wurde.

Die Existenz von unterschiedlich stark gebundenem Wasser läßt sich besonders gut am p/T -Profil der Probe K 2.0 zeigen: im Bereich bis 350°C treten drei verschiedene Druck-

maxima auf; physisorbiertes Wasser dürfte dabei sehr wahrscheinlich schon bei Raumtemperatur desorbiert sein.

Allen Proben gemeinsam ist ein Druckanstieg bei 500 - 550°C. Proben mit hohem Carbonatgehalt zeigen daneben ein weiteres Druckmaximum bei > 600°C.

Abb. 54 zeigt den Zersetzungsdruck für CaCO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur; demnach sind die Maxima für die Proben CAP-R96 und CAP-I bei 435°C sehr wahrscheinlich auf die thermische Zersetzung von CaCO_3 zurückzuführen, auch wenn dieses bei letzterer röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnte.

Das Druckmaximum bei ca. 370°C für das Ionenaustauschprodukt CAP-I dürfte wahrscheinlich auf Carbonat von der Oberfläche der Kristallite zurückzuführen sein; auch wenn dieses nicht adsorbiert, sondern Bestandteil des Apatitgitters ist, sollte eine geringere Zersetzungsenthalpie erwartet werden als bei Thermodissoziation im Kristallinneren.

Der beträchtliche Druckanstieg im Bereich von 200 - 450°C beim Knochenmineral (V1) hat seine Ursache mit Sicherheit in der Entfernung von organischem Material.

Die große Breite einiger Druckmaxima spricht dafür, daß Fließgleichgewichte vorliegen.

Die p/T-Profile zeigen deutlich, daß in allen Fällen sowohl gittersymmetrisch unterschiedliches Carbonat wie auch verschieden stark gebundenes Wasser vorliegt.

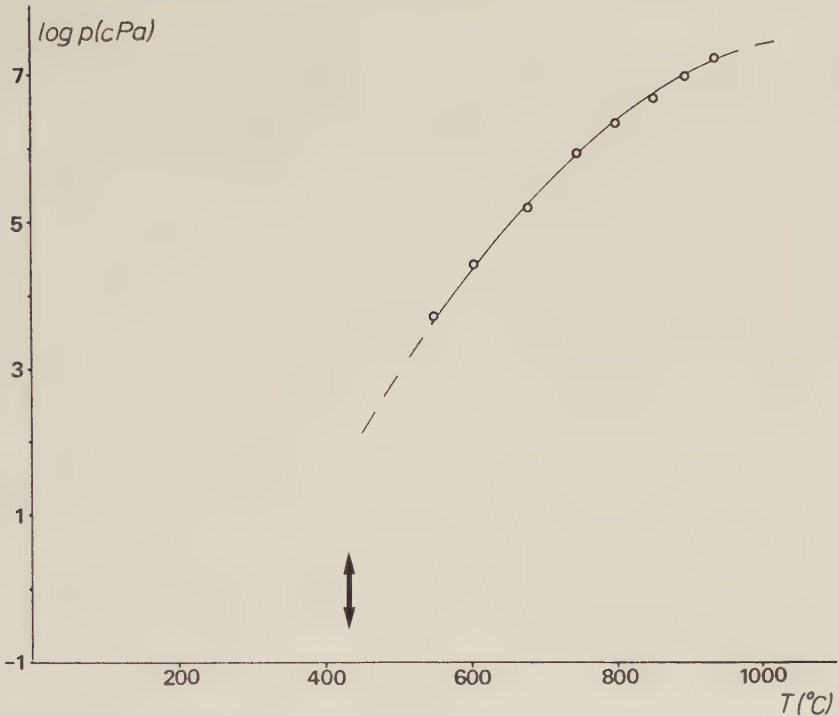


Abbildung 54:

Zersetzungsdruck von CaCO_3 als Funktion der Temperatur (55)
(Doppelpfeil: Arbeitsdruckbereich)

3.8.3. TCP-Bildung

Die Auswertung der Guinier-Diffraktogramme (Abb. 55) ergab, daß bis 525°C (Sollwert-Meßtemperatur) ausschließlich Apatitstruktur vorliegt; Änderungen in der Kristallinität mit steigender Temperatur sind nicht festzustellen.

Ab 600°C erscheint zusätzlich der Liniensatz des β -TCP (dunkel markiert), wobei gleichzeitig die Intensitäten der Apatitreflexe deutlich zurückgehen. Weiteres Aufheizen führt zu keiner Änderung des Intensitätsverhältnisses.

Unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektur (s. 2.6.3.) läßt sich somit feststellen, daß

- a) die Phasenumwandlung in dem relativ engen Temperaturintervall von 595 - 670°C vollständig abläuft,
- b) der verbleibende Apatitanteil bis mindestens 820°C temperaturstabil ist und
- c) keine intermediäre Phase wie z.B. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ an der Umwandlung beteiligt ist.

Ab 600°C aufwärts treten zusätzliche Reflexe auf (Abb. 55 d-f), die eindeutig dem β -Cristobalit zugeordnet werden können (Kennzeichnung mit *). Offenbar kommt es, bedingt durch die Anwesenheit der Erdalkaliionen, zu einer Rekristallisation des Quarzglases der Röntgenkapillare, wobei - entsprechend der OSTWALDschen Stufenregel - β -Cristobalit als nächst stabile Modifikation entsteht, die in der Folge durch zu rasches Abkühlen eingefroren wird.

Die Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Phasen erfolgte mit Hilfe der ASTM-Karten 24-33 (HAP), 9-165 (β -TCP) und 4-359 (β -Christobalit).

Es konnte ferner festgestellt werden, daß im beobachteten Temperaturbereich die Netzebenenabstände des Apatitgitters um ca. 4-5 pm zunehmen; dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FISCHER et al. (46) am gleichen Ausgangsmaterial; allerdings konnte die von FISCHER et al. (ibid.) festgestellte Anisotropie der Gitteraufweitung (bevorzugte c-Achsen-Aufweitung) nicht bestätigt werden. Die Gitterabstände des β -TCP sind bei 750 (+ 70)°C um ca. 3 pm größer als bei Raumtemperatur; anisotrope Aufweitung ist auch hier nicht feststellbar.

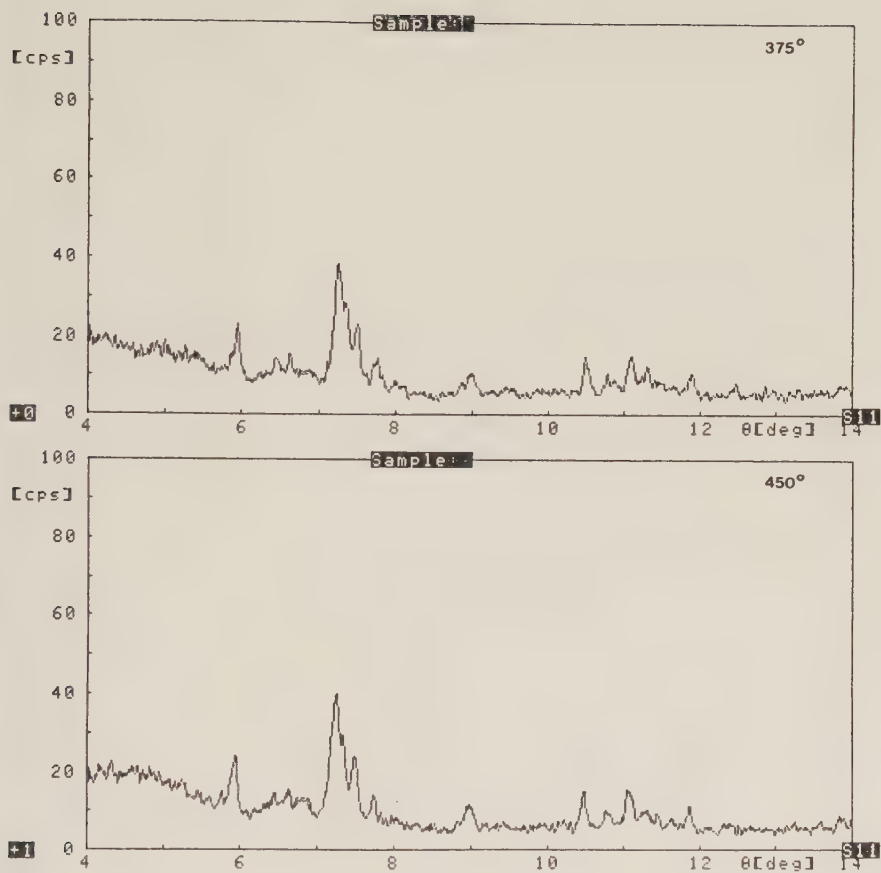


Abbildung 55 a,b:

Hochtemperatur-diffraktogramme — Probe S11 ("HAP")
(Probentemperatur liegt um ca. 70°C höher)

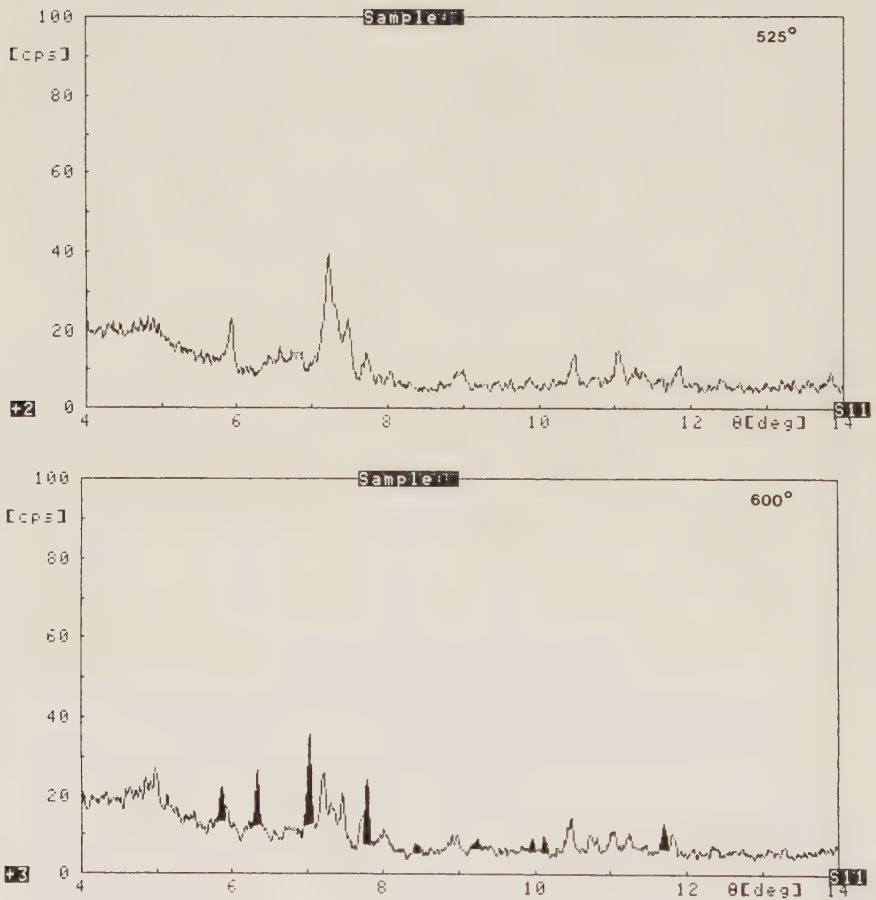


Abbildung 55 c,d:

Hochtemperaturdiffraktogramme — Probe S11 ("HAP")

(β -TCP-Reflexe sind dunkel gekennzeichnet -

*: β -Christobalit-linien)

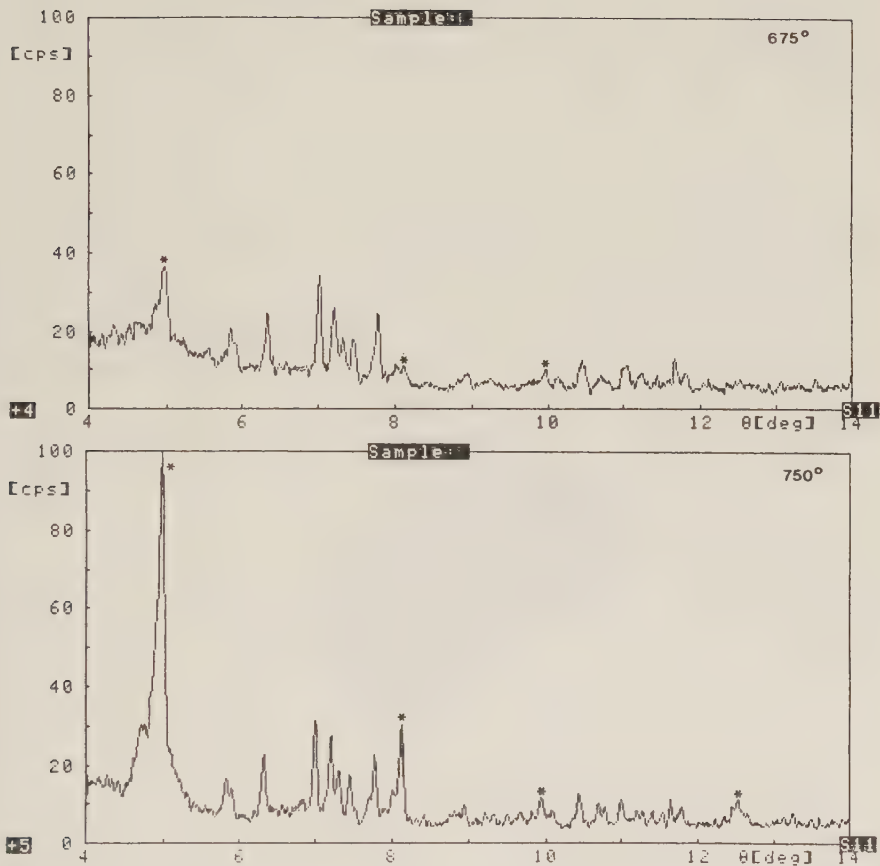


Abbildung 55 e,f:

Hochtemperaturdiffraktogramme — Probe S 11 ("HAP")

(*: β -Cristobalitreflexe)

3.9. Berechnung und Separation der Stöchiometriekoeffi-
zienten für die Mischkristall- und Defektbildungen,
Auswertung der Literaturdaten über das Knochenmineral

Für die rechnerische Auswertung wurde der gesamte Bereich der Analysedaten aus Tab. 3 herangezogen:

Ca/P = 1.60 -- 1.80

% CO₃ = 5.0 -- 8.0

% Na = 0.4 -- 1.3

Mit Hilfe des hierfür erstellten Rechnerprogramms (s. Anhang) wurden die Eingabeparameter iterativ, ausgehend vom Minimalwert, in Schrittweiten von jeweils 0.01 erhöht und mittels Gleichungssystem (18) für jede Kombination ein eindeutiger Lösungssatz u, x, z (Stöchiometriekoeff.) ermittelt. Ein Sortier-Routine diente zur Berechnung des jeweils kleinsten und größten Wertes.

Ergebnis:

a) ohne H₂O-Einbau

$u = -0.64 \text{ -- } 0.54$

$x = 0.74 \text{ -- } 1.20$

$z = 0.15 \text{ -- } 0.54$

$n_{\text{OH}} = 0.01 \text{ -- } 1.96$

b) stöchiometrischer H₂O-Einbau

$u = -0.65 \text{ -- } 0.51$

$x = 0.77 \text{ -- } 1.22$

$z = 0.16 \text{ -- } .054$

$n_{\text{OH}} = 0.01 \text{ -- } 1.96$

c) 2 Mol H₂O/Mol Apatit

$u = -0.65 \text{ -- } 0.51$

$x = 0.77 \text{ -- } 1.24$

$z = 0.16 \text{ -- } 0.56$

$n_{\text{OH}} = 0.01 \text{ -- } 1.91$

Graphische Lösung:

Trägt man die Eingabeparameter in Form eines dreidimensionalen, orthogonalen Koordinatensystems auf, so stellen sich die Achsen der Ergebniskoordinaten im selben Diagramm in Form eines schiefwinkligen, gekrümmten (nur x-Achse) Koordinatenraumes dar.

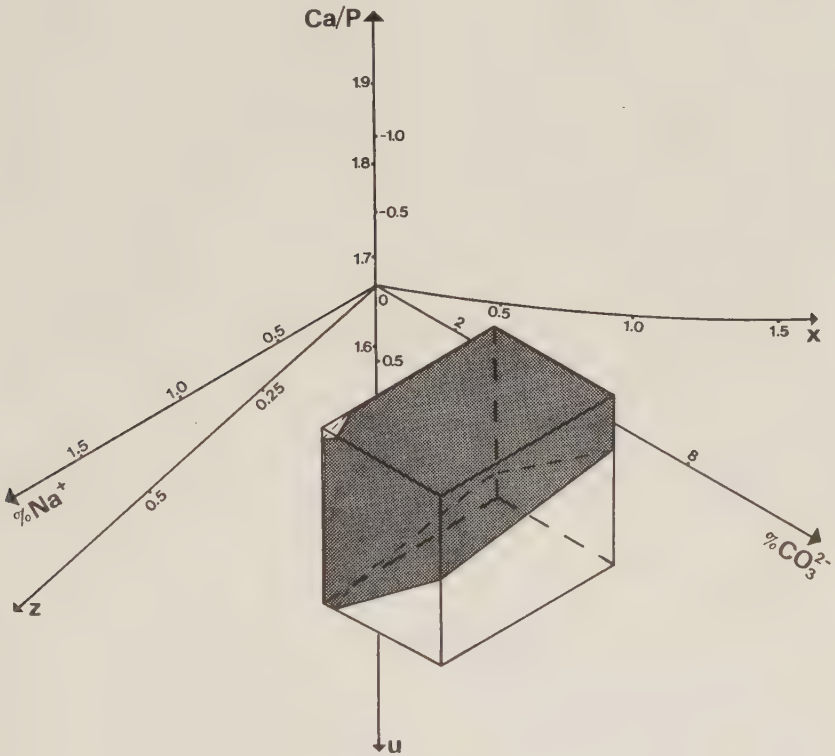


Abb 56:

Ergebnisdiagramm für die Knochenmineral-Analysenwerte

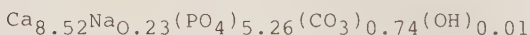
Ca/P, % CO₃, % Na -----> u, x, z

Der Schnitt des letzteren mit dem Eingabebereich liefert (unter Beachtung der Randbedingungen, s. 2.8.) den resultierenden Ergebnisbereich (dunkel gekennzeichnet). Man erkennt, daß nicht jede Wertekombination des eingegebenen Bereichs auch physikalisch zulässige Werte u, x, z liefert.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß

- a) die Streuung der Analysenwerte in der Literatur so groß ist, daß der resultierende Stöchiometriefaktor n_{OH} fast den gesamten möglichen Bereich $0 < n_{OH} < 2$ abdeckt, sodaß diesbezüglich keine Aussage möglich ist.
- b) sowohl eine Defektbildung vom Typ Schottky ($u > 0$) wie auch eine Auffüllung von Defekten ($u < 0$) in beträchtlichem Ausmaß stattfinden kann
- c) alle drei Mechanismen bei weitem nicht ihr theoretisch mögliches Ausmaß erreichen
- d) der Einfluß von zusätzlich vorhandenem (adsorbiertem oder strukturellem) Wasser bezüglich einer Verfälschung der Stöchiometrie sehr gering ist.

Zwei extreme Grenzformeln für den berechneten Bereich sind:

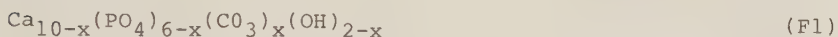


(ohne Berücksichtigung von H_2O)

4. Diskussion

4.1. Carbonateinbau in Fällungsprodukte mit Apatitstruktur

Die deutliche Abnahme der Calcium- und Phosphatgehalte der Bodenkörper mit steigendem Carbonatgehalt sowie die simultane Intensitätsabnahme beider OH-Schwingungsbanden spricht für einen Einbaumechanismus



Der 1/1-Mechanismus erfährt seine Bestätigung durch die sehr gute Übereinstimmung der röntgenographischen mit den pyknometrisch bestimmten Dichten.

Die Integration des Carbonations in das Apatitgitter wird zweifelsfrei in Übereinstimmung mit Legeros (77) durch die kontinuierliche Kontraktion des Gitterparameters a_0 mit steigendem Carbonatgehalt sowie durch die Abwesenheit anderer Phasen (Calcit, Aragonit) bewiesen; da sich c_0 hierbei praktisch nicht ändert, kann angenommen werden, daß (bei annähernd dichter Packung des Sauerstoffteilgitters) nur ein "Zusammenziehen" der Kanäle $\perp$ (001) erfolgt, da andernfalls Kontraktion in der hexagonalen Basisebene eine Expansion in c-Richtung zur Folge hätte.

Carbonat wird mit Sicherheit unabhängig von einem möglichen Alkalieinbau in die Apatitstruktur eingebaut:

die Fällungsprodukte, die in ausschließlicher Gegenwart von Cs^+ als Alkalikation dargestellt wurden, zeigen etwa ebenso große Carbonateinbauraten wie in Anwesenheit von Na^+ oder K^+ , obwohl Cäsium in keinem Fall eingebaut wurde. Der Symmetrie der CO_3^{2-} -Ionen im Apatitgitter unterscheidet sich grundlegend von derjenigen im Calcit oder Aragonit:

Die Entartung der ν_3 -(asym. St.)-Schwingung ist aufgehoben; das resultierende "Dublett" ließe sich mittels Spektrendifferentiation mit Sicherheit weiter auflösen.

Im Wellenzahlbereich der ν_1 -(sym. St.)-Schwingung (Abb. 3), die bei dreizähliger Basissymmetrie IR-verboden ist, tritt mit steigendem Carbonatgehalt eine Bande auf, die jedoch durch breite P-O-Banden überlagert ist; Subtraktion des IR-Spektrums einer carbonatfreien Probe von dem einer carbonathaltigen ermöglicht die Auflösung und führt zu einer Bande bei 1077 cm^{-1} (Abb. 57).

(Einschränkend muß jedoch angemerkt werden, daß es im gleichen Bereich auch bei carbonatfreien, jedoch Na-haltigen Bodenkörpern zu einer Verschlechterung der Auflösung der P-O-Banden kommt; offenbar führt der Fremdioneneinbau zu einer Änderung der P-O-Bindungsstärken und -winkel (s.u.).)

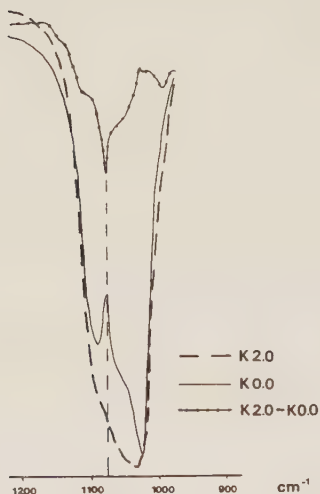


Abbildung 57:

Ermittlung der Lage der ν_1 -C-O-Bande durch Spektrensubtraktion

Die ν_4 -(in plane bend.)-Bande fehlt im Gegensatz zu Calcit oder Aragonit vollständig; da es unwahrscheinlich ist, daß dieser Schwingungsmodus auf Grund der neuen Umgebung symmetrieverboten ist, muß angenommen werden, daß die vibratorische Beweglichkeit entlang dieser Koordinaten "eingefroren" ist.

Der Abstand (symmetriegleicher) CO_3^{2-} -Ionen im Apatitgitter ist relativ groß, da die ν_2 -(out of plane bend.)-Bande nur als Singlett auftritt: bei größerer Annäherung sollte es (wie beim Aragonit) zu Schwingungskopplung und somit zu einer Dublettaufspaltung kommen.

Durch thermogravimetrische Messungen (Abb. A5) sowie durch die p/T-Zersetzungsprofile (Abb. 53) konnte gezeigt werden, daß die thermisch bedingte Freisetzung von CO_2 aus dem Volumen des Apatitgitters in zwei Intervallen abläuft. Dies muß jedoch keineswegs bedeuten, daß von vorneherein Carbonationen in symmetrisch unterschiedlicher Umgebung im Gitter vorlagen:

Die IR-Spektren der 800°C -Glühprodukte von carbonathaltigen Apatitfällungsprodukten (Abb. 52) zeigen deutlich, daß nach Entfernung der ersten CO_2 -Fraktion ($< 800^\circ\text{C}$, TG-Messungen, Intensitätsabnahme der C-O-Banden) eine vollständige Umorientierung der noch verbleibenden Carbonationen im Apatitgitter (bei Abwesenheit anderer Phasen!) eingetreten ist:

1. Die ν_4 -Bande (709 cm^{-1}) wird erkennbar (!).
2. Es tritt (zumindest in Abwesenheit von Na^+ , s.u.) Schwingungskopplung für die ν_2 -Schwingung ein (Dublettaufspaltung bei $855/872\text{ cm}^{-1}$)(!).
3. Die Auflösung der P-O-Banden um 1060 cm^{-1} ähnelt derjenigen in carbonatfreien Apatiten, d.h., es ist keine ν_1 -C-O-Bande mehr überlagert.
4. Die ν_3 -Bande zeigt deutliche Intensitätsverschiebungen.

Diese Beobachtungen lassen nur den Schluß zu, daß die im Gitter verbleibenden Carbonationen dreizählige Basisymmetrie annehmen und obendrein eine vibratorische Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist. Die Annahme liegt nahe, daß diese Orientierung durch Besetzung vakanter C-Positionen (OH^-) zustandekommt, wobei die Ebene der CO_3 -Ionen parallel zur hexagonalen Basis der Apatiteinheitszelle zu liegen kommt (Abb. 58).

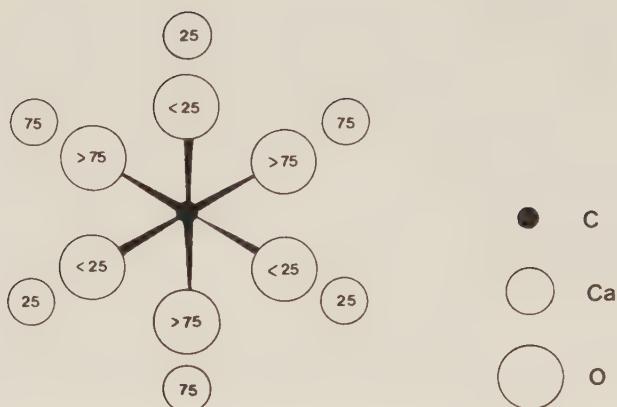
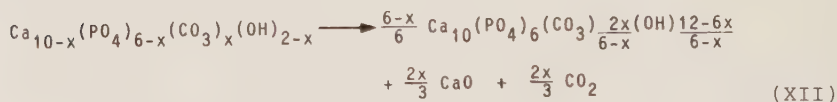


Abbildung 58:

Wahrscheinliche Orientierung der Carbonationen in geglühten, carbonathaltigen Apatiten (700-800°C)

(Ionenradien und Bindungsabstände sind nicht maßstabsgetreu dargestellt)

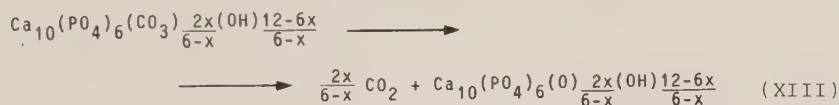
Es ist plausibel, daß im Bodenkörper aus Platz- und Ladungsgründen nicht alle vakanten C-Positionen durch die sperrigen CO_3^{2-} -Ionen besetzt werden können; statt dessen wird ein Teil des Carbonats durch Decarboxylierung bei gleichzeitiger extrakristalliner Absonderung von CaO entfernt:



Die Bildung von CaO wird durch dessen charakteristische Oberflächen-OH-Bande bei 3641cm^{-1} im 800°C-Glühprodukt (Na-freies Produkt) bestätigt.

In (XII) wurde vorausgesetzt, daß auch die (gitteraufspannenden) PO_4 -Tetraeder eine Neuorientierung derart erfahren, daß keine dieser Positionen vakant bleibt.

Der verbleibende Carbonatanteil ist bis ca. 850°C stabil; weitere Temperaturerhöhung führt zur Abspaltung von CO₂ unter Bildung eines Oxy-Hydroxylapatits:



Ein Teil der Oxidationen kann beim Abkühlen unter Wasseraufnahme zu einer Vermehrung der Hydroxylionen im Gitter führen; dies erklärt den starken Anstieg in der Intensität der OH-Banden bei fast allen Glühprodukten.

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Richtigkeit obiger Annahmen ist die Tatsache, daß Apatite mit Carbonationen in C-Positon ausschließlich bei Hochtemperaturapatiten beobachtet wurden, so z.B. bei der Umsetzung von Defekt-Hydroxylapatiten unter CO₂-Druck bei 900°C (136).

Die Entstehung eines "normalen" Carbonatapatits mit Carbonationen auf Phosphatgitterplätzen wäre demnach durch die Bildung eines (metastabilen) Hochtemperaturapatits ebenso kinetisch gehemmt wie im vorliegenden Fall die direkte Entstehung von Oxy-Hydroxylapatit (XIII) aus dem Ausgangsprodukt (Abb.59).

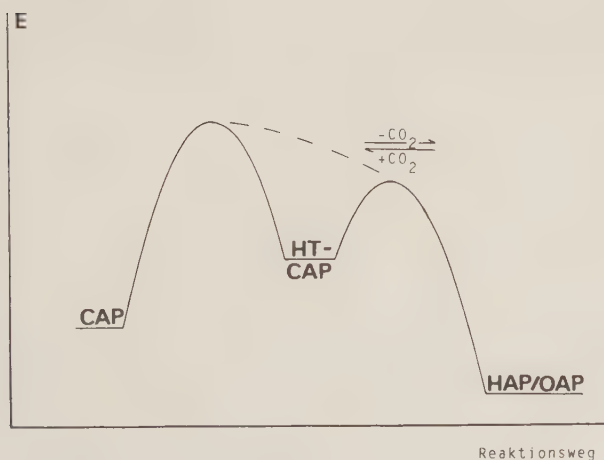


Abbildung 59:
Energiediagramm für die thermische Umwandlung carbonathaltiger Apatite in Hydroxyl-(oxi-)apatit

Aragonitbildung:

Extrapoliert man in Abb. 18 auf den Carbonatgehalt der Ausgangslösung, bei dem zum ersten Mal Aragonit- neben Apatitbildung festgestellt wurde, so ergibt sich mit $X_C(l) \approx 0.72$: $X_C(s)_{lim.} \approx 0.14$

Das maximale Aufnahmevermögen der Apatitstruktur für Carbonationen ergäbe jedoch nach (F1) einen Wert $X_C(s)$ von 0.33. Das IR-Spektrum von Probe K 2.6 (Abb. 21) bestätigt, daß trotz Aragonitbildung die apatittypische OH-Streckschwingung ansatzweise vorhanden ist, d.h., die "Auffüllung" der Apatitstruktur mit Carbonationen nicht vollständig war.

Die gleichzeitige Bildung beider Phasen zeigt, daß ab einem bestimmten Carbonatgehalt der Lösung beide Bodenkörper die gleiche Löslichkeit besitzen, d.h., steigender Carbonatgehalt in der Apatitstruktur führt, bedingt durch den Störeffekt auf das Gitter, zu steigender Löslichkeit; dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von NELSON (91), DRIESSENS (38), LEGEROS (77) und OKAZAKI (98). Die Störung des Apatitgitters durch den Carbonateinbau (sowie die gleichzeitige Leerstellenbildung im Ca- und OH-Teilgitter) äußert sich auch in der Änderung der Morphologie (Abb. 23, 24): die Kristallite zeigen in carbonatfreien Apatiten nadelartiges Wachstum mit filzartigen Verwachsungen; mit zunehmendem Carbonatgehalt entstehen kürzere, eher stäbchenförmige Kristallite, deren Verwachsungsgrad abnimmt.

Läßt man den Carbonatgehalt der Lösung weiter ansteigen (K 3.5), so führt dies erwartungsgemäß zu einem Zuwachs des Aragonitanteils, aber daneben auch zu steigender Auffüllung des Apatitgitters mit CO_3^{2-} -Ionen (OH-Bande bei 3575cm^{-1} verschwindet völlig). Die Abwesenheit dieser Bande muß jedoch nicht bedeuten, daß keine Hydroxylionen mehr im Gitter vorliegen, d.h., eine vollständige Auffüllung nach (F1) stattgefunden hat. Vielmehr muß angenommen werden, daß keine Nahordnungsbereiche mehr existieren, in denen OH^- -Ionen miteinander wechselwirken können. Isolierte OH^- -Ionen werden keine

Vorzugsorientierung der Protonen in c-Richtung mehr besitzen, sondern sich eher in Richtung auf Kationenleerstellen orientieren (die zwangsläufig durch den Carbonateinbau in hoher Konzentration vorliegen); dies wird (auf Grund des stärkeren Coulomb-Feldes) zu einer Schwächung der O-H-Bindung und somit zu einem Bandenshift in den langwelligen Bereich führen (Abb. 60); ein direkter Nachweis hierfür könnte jedoch nur mittels heizbarer IR-Meßanordnung durchgeführt werden, da die Bande ansonsten vom "H₂O-Bauch" um 3500cm⁻¹ verdeckt sein dürfte.

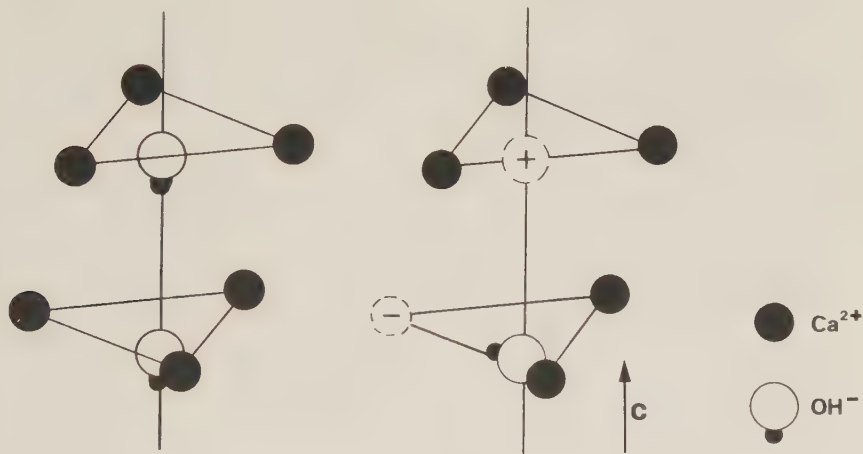


Abbildung 60:

Orientierung der Hydroxylionen in stöchiometrischem Hydroxylapatit (links) und in Defektapatiten (rechts)

4.2. Einbau von Alkaliionen in Fällungsprodukte mit Apatitstruktur - Kopplung mit Carbonateinbau

Die Analyse des Bodenkörpers aus carbonatfreier, natriumhaltiger Lösung sowie die starke Abschwächung der OH-Banden im IR zeigen eindeutig, daß ein isomorpher Ersatz von Ca^{2+} durch Na^+ nach



in beträchtlichem Ausmaß stattfinden kann. Der obige Mechanismus wurde ansonsten nur von CHICKERUR (27) als theoretische Möglichkeit in Erwägung gezogen.

Das Vergleichsprodukt, das in Gegenwart von K^+ aus carbonatfreier Lösung gefällt wurde (K O.O), enthält praktisch kein Kalium und zeigt in Übereinstimmung mit der Analyse deutlich ausgeprägte OH-Schwingungsbanden, d.h., es kommt der Zusammensetzung des Hydroxylapatits nahe (s.u.).

Der Gitterparameter a_0 des natriumhaltigen Produkts ist deutlich kleiner (Tab. 17). Dies muß bedeuten, daß eine Gitterkontraktion ausschließlich auf Grund der Leerstellenbildung im OH-Teilgitter erfolgt ist, da Ca^{2+} und Na^+ etwa gleiche Ionenradien besitzen (Tab. 4).

Fällungsprodukte aus carbonathaltiger Lösung zeigen im Gegensatz zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen (27, 30, 77, 92, 143) keine signifikante Relation zwischen Carbonat- und Natriumeinbaurate.

Dagegen besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen den K^+ - und CO_3^{2-} -Einbauraten: erst der teilweise Ersatz von PO_4^{3-} -Ionen durch die kleineren CO_3^{2-} -Ionen ermöglicht die Integration von K^+ in das Apatitgitter. Hierfür ist ausschließlich der räumliche Faktor entscheidend; eine ladungsgekoppelte Substitution



ist aus zwei Gründen auszuschließen:

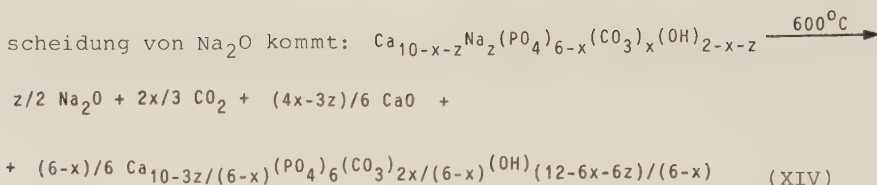
- a) Die Summe der Stöchiometriekoeffizienten für Carbonat- und Alkaliionen entspricht annähernd der Abnahme des Ca-Stöchiometriefaktors (bei Proben mit geringem Carbonatgehalt gilt dies nicht streng, s.u.). Im Falle einer Ladungskopplung müßte die Alkalizunahme allein der Abnahme an Ca^{2+} entsprechen (vgl. Tab. 18).
- b) Es existieren unabhängige Einbaumechanismen für CO_3^{2-} und Na^+ .

Ein Vergleich der Gitterparameter der carbonathaltigen Proben zeigt, daß der Carbonateinbau in allen Fällen (auch in Gegenwart von Cs^+) eine drastische Abnahme von a_0 zur Folge hat: dies erstaunt zunächst nicht weiter, da PO_4 -Tetraeder durch die kleineren CO_3^{2-} -Ionen substituiert wurden und zudem OH-Leerstellen entstanden.

Auffällig ist jedoch, daß a_0 für stöchiometrisch vergleichbare Proben in Gegenwart von Na^+ generell um ca. 2pm kleiner war, obwohl auch der Alkalieinbau und somit die OH-Defektkonzentration im Gitter annähernd gleich waren. Dies kann zwei mögliche Ursachen haben:

- a) Der Einbau von K^+ wirkt einer weiteren Gitterschrumpfung entgegen.
- b) Kationendefektstellen (negative Ladung !) verhindern (im Gegensatz zur Besetzung dieser Positionen durch Na^+) die maximal mögliche Gitterkontraktion (dies gilt insbesondere für die Bodenkörper, die in Gegenwart von Cs^+ gefällt wurden, da letzteres mit Sicherheit nicht eingebaut wurde). Wahrscheinlich ist, daß beide Effekte diesbezüglich eine Rolle spielen.

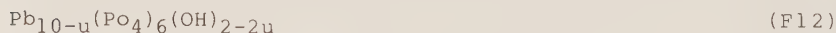
Die IR-Spektren der 800°C-Glühprodukte der Proben Na 2.0 und K 2.0 (Abb. 52) zeigen, daß, trotz annähernd gleichem Carbonatgehalt, nur im letzten Fall Calciumoxid nach (XII) entstanden ist: der hohe Na-gehalt der Probe Na 2.0 bewirkt offenbar, daß es beim ersten Decarboxylierungsvorgang ((XII), < 800°C) statt dessen zur extrakristallinen Aus-



Der Kaliumgehalt von Probe K 2.0 ist dagegen zu gering, um allein (ohne zusätzliche CaO-Bildung) die entsprechende Menge an CO_2 nach (XIVa) aus dem Gitter zu entfernen, die zur Stabilisierung des Hochtemperaturapatits (CO_3^{2-} auf OH^- -Gitterplätzen) notwendig wäre (s.o); die Umwandlung erfolgt hier analog XIVb.

4.3. Einbau großer Kationen

Es konnte bestätigt werden (72), daß Ca^{2+} auch durch Fällung in wässriger Lösung vollständig durch Pb^{2+} ersetzbar ist (Hochtemperatur-Pb-Apatite sind hinreichend bekannt (84,88). Dies führte zu einer erheblichen bidirektionalen Gitteraufweitung (Tab. 21). Der entstandene Apatit weist allerdings eine beträchtliche Leerstellenkonzentration im OH-Teilgitter auf (die entsprechenden Banden im IR sind gerade noch erkennbar, Abb. 35. Der Einbau der großen Pb^{2+} -Ionen ($r_{\text{Ca}^{2+}}, \text{Na}^+ < r_{\text{Pb}^{2+}} < r_{\text{K}^+}$) erfordert zusätzlichen Platz im Gitter: dies wird hier offenbar durch Leerstellenbildung im Kationen- und OH-Teilgitter erreicht:



Dabei kommt der Faktor u dem theoretischen Maximalwert von 1.0 nahe, d.h., die Tendenz geht in Richtung auf die Bildung einer 3/2-Verbindung, wobei hier allerdings die Apatitstruktur erhalten bleibt. Der Mechanismus führt zu einer Erhöhung des O/Pb-Verhältnisses, was dem Pb^{2+} -Ion die (angestrebte) Zunahme seiner mittleren Koordinationszahl im Gitter ermög-

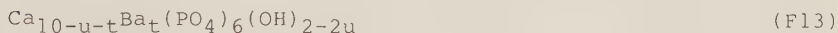
licht.

Dagegen läßt sich Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} \approx r_{\text{K}^{+}}$) - im Widerspruch zu (30) - im wässrigen System nur in geringem Ausmaß ($< 10 \text{ at.}\%$, bezogen auf die Kationenpositionen) in das Apatitgitter einbauen.

Ist $X_{\text{Ba}} = 1$, so entsteht ausschließlich $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (hex., $\text{R}\bar{3}\text{m}$). Das Fällungsprodukt mit $X_{\text{Ba}} = 0.4$ ist röntgenamorph; offenbar haben beide Phasen ähnliche Keimbildungsgeschwindigkeiten und behindern sich gegenseitig im Kristallwachstum. Da im HAP-Gitter $3/5$ der Ca^{2+} -Ionen die Koordinationszahl 7 und die restlichen $2/5$ die Koordinationszahl 9 besitzen (Abb. 1), war ursprünglich erwartet worden, daß die größeren Ba^{2+} -Ionen, falls Apatitbildung erfolgt, die columnären Plätze ($\text{KZ} = 9$) im Gitter besetzen müßten, was zu einer Überstruktur führen müßte.

Eine derartige Überstruktur konnte röntgenographisch (auch beim Pb^{2+}) nicht nachgewiesen werden.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß Ca^{2+} zu geringem Teil durch Ba^{2+} ersetzt werden kann, wenn gleichzeitig zusätzlicher Platz durch Leerstellen im Ca- und OH-Teilgitter geschaffen wird:



Hierfür spricht die deutliche OH-Bandenabschwächung im IR. Entsprechend seinem annähernd gleichen Ionenradius könnte auch ein K^{+} -Einbau (in carbonatfreier Lösung) erwartet werden, zumal auf Grund der unterschiedlichen Ionenladungen von K^{+} und Ca^{2+} bereits ohne zusätzliche Fehlstellenbildung Platz im Gitter geschaffen würde:



Die Analyse ergab jedoch einen Molenbruch von $X_{\text{K}}(\text{s})$ von lediglich ca. 1.4% .

Es ist anzunehmen, daß in beiden Fällen der Einbau der sper-
rigen Kationen ungünstig für die Gittersymmetrie ist. Offen-
bar kann Ba^{2+} auf Grund seiner höheren Ladung einen größeren
Beitrag zur Gitterenergie liefern als K^+ ; zudem dürften
wegen der unterschiedlichen Einbaumechanismen auch die
MADELUNGkonstanten unterschiedliche Werte annehmen; deren
Größe ist jedoch nur schwer abzuschätzen.

4.4. Defektbildung im Ca^{2+} - und OH^- -Teilgitter

Es fällt auf, daß mit zunehmendem Carbonateinbau die Defektbildung deutlich abnimmt ($u \rightarrow 0$), eher werden Defekte in diesen Positionen wieder aufgefüllt.

Dieses Verhalten kann folgende Ursache haben:

Die Stabilität der Apatitstruktur ist nur gewährleistet, wenn ein bestimmter Anteil der verfügbaren Kationenplätze auch besetzt ist. Da durch den Carbonateinbau nach (F1) ebenfalls Kationendefekte erzeugt werden, würde durch weitere Defektbildung nach (F8) der kritische Grenzwert für die Besetzung von Kationenpositionen unterschritten.

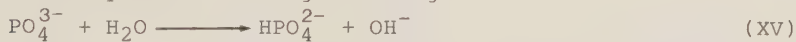
Offensichtlich besteht aber auch in Abwesenheit von Carbonat die Tendenz, nicht alle zehn Kationenplätze/Elementarzelle zu besetzen (Tab. 27):

dies bedeutet, daß die Darstellung von stöchiometrischem Hydroxylapatit durch Fällung aus wässriger Lösung nicht möglich ist.

4.5. Wasser

Neben physi- und chemisorbiertem Wasser sind auch folgende Möglichkeiten für einen strukturellen Wassereinbau denkbar:

1. H_2O -Moleküle auf Zwischengitterplätzen
2. H_2O -Moleküle auf vakanten OH^- -Gitterplätzen
3. Einbau von H_2O nach 1.) oder 2.) und nachfolgende heterolytische Bindungstrennung:



Die letztere Möglichkeit soll in 4.6. diskutiert werden.

Die an Luft getrocknete, carbonatfreie Probe (K^+ 0.0) unterscheidet sich von der entsprechenden, bei $120^\circ C$ getrockneten Probe (K 0.0) in folgenden Punkten:

- a) beträchtliche laterale (a_0) Gitteraufweitung (Tab. 17)
- b) zusätzliche IR-Banden bei 800 cm^{-1} ($\bar{\nu}$) und 1255 cm^{-1} (m)
- c) deutliche Abschwächung beider OH -Banden (Abb. A9)

Setzt man für OH^- und H_2O etwa gleichen Platzbedarf ($\sim 140\text{pm}$) voraus (103), so sprechen die Beobachtungen eindeutig für einen H_2O -Einbau auf Zwischengitterplätzen (1):

Ein geordneter Einbau auf OH-Leerstellen entlang der Kanäle // 001 (2) dürfte praktisch keine Gitteraufweitung nach sich ziehen.

Die Abschwächung der OH-Banden spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen H_2O -Molekülen und OH^- -Ionen, sodaß deren interne Coulomb-Wechselwirkung zumindest abgeschwächt wird. Jedoch ist eine Lage der Wassermoleküle innerhalb der (besetzten) Kanäle aus Platzgründen auszuschließen (Abb. 61).



Abbildung 61:

Platzbedarf für Hydroxylionen innerhalb der Kanäle, die durch trianguläre Ca^{2+} -Ionen begrenzt werden

Die zusätzliche Bande bei 1255 cm^{-1} kann nur als H-O-H-Deformationsschwingung interpretiert werden: gegenüber dem "freien" H_2O -Molekül (1630 cm^{-1}) ist sie auf Grund starker intrakristalliner Wechselwirkungen in den langwelligen Bereich verschoben; ihre scharfe Peakform spricht für eine eindeutige Orientierung im Kristall. Eine heterolytische Bindungstrennung (3) ist auf jeden Fall auszuschließen: sie

müßte zu einer Zunahme an OH^- -Ionen im Gitter führen, zum anderen fehlen die charakteristischen HO-P-Banden (s. 4.6.). Eine relativ starke $\text{H} \leftrightarrow \text{O-P}$ -Wechselwirkung ist jedoch anzunehmen, wofür die diffuse Bande bei 800 cm^{-1} ein Indiz sein könnte.

Es kann festgestellt werden, daß sich der Einbau von H_2O auf Zwischengitterplätzen und die daraus resultierende zweidimensionale Gitteraufweitung thermodynamisch ungünstig auf das Apatitgitter auswirkt. Bereits ein Ausheizen bei 120°C bewirkt eine irreversible Dehydratisierung.

Wasser auf Gitterleerstellen (2):

Es wurde festgestellt (4.1), daß steigender Carbonateinbau zu Leerstellen im Ca- und OH-Teilgitter führt, während ein Einbau von Natriumionen nur Leerstellen im OH-Teilgitter erzeugt. Es wäre denkbar, daß als Folge des Fremdioneneinbaus H_2O -Moleküle diese Leerstellen besetzen können.

Berechnet man (unter Verwendung der PAULINGschen Radien (103) sowie Näherungsverfahren für die Berechnung der Komplex-Anionenradien (87, 127)) unter der Annahme kugelförmiger Ionen die Raumerfüllung des Gitters für die gefällten apatitischen Bodenkörper (Tab. 28) für den Fall, daß alle OH-Leerstellen durch H_2O -Moleküle aufgefüllt sind, so ergeben sich für carbonat/alkalihaltige und carbonat/alkali-freie Apatite (unabhängig von der Art des Alkaliions) nur geringfügige Unterschiede. Die gleiche Berechnung für den Fall echter Leerstellen zeigt eine deutliche Abnahme der Raumerfüllung mit steigendem Carbonatgehalt; entsprechendes gilt für die röntgenographischen Dichten (Tab. 28).

Tabelle 28 : Raumerfüllung und röntgenographische Dichten unter Annahme von (1) H ₂ O-Molekülen auf OH-Leerstellen oder (2) unbesetzten OH-Positionen						
Probe	K 0.0	K 0.2	K 2.0	Na0.0	Na0.2	Na2.0
R(%) (1)	77.81	78.09	77.48	77.98	77.85	77.07
R(%) (2)	75.83	75.60	73.67	74.90	74.39	73.22
ρ_r (1)	3.077	3.070	2.952	3.059	3.040	2.942
ρ_r (2)	3.025	3.005	2.855	2.979	2.950	2.842
R(%) : Raumerfüllung ρ_r : Röntgenographische Dichte (gcm ⁻³) R (HAP) = 78.36 % ρ_r (HAP) = 3.178 gcm ⁻³						

Drei Tatsachen sprechen eindeutig gegen einen nennenswerten kristallographischen H₂O-Einbau:

1. Die sehr gute Übereinstimmung der röntgenographischen und pyknometrischen Dichten (letztere wurden nach Ausheizen bei 180°C und entsprechender Einwaagekorrektur ermittelt, sodaß absorbiertes Wasser nicht miteinbezogen wurde, vgl. 2.7.7.)
2. Die thermogravimetrischen Analysen (Tab. 13) zeigten keinerlei Zusammenhang zwischen potentiellen Gitterleerstellen und dem Wassergehalt der Proben im Bereich von 120-400°C.
3. Carbonatfreie, natriumhaltige Bodenkörper dürften bei Besetzung der Leerstellen durch H₂O-Moleküle keine Gitterschrumpfung erfahren; eine solche war jedoch festgestellt worden (3.1.1.).

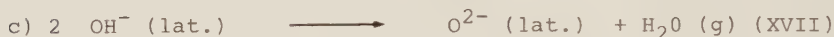
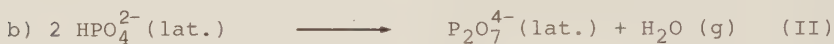
Tabelle 29 zeigt das berechnete Verhältnis O/M von Sauerstoff-Koordinationsstellen zu Kationenplätzen in den analysierten Bodenkörpern unter Miteinbeziehung von strukturellem Wasser sowie unter der Annahme von Leerstellen: Gegenüber theoretischem HAP (2.60) liegen die Werte für einen Wassereinbau auf OH-Leerstellen deutlich höher; dies muß jedoch als unwahrscheinlich angesehen werden, da es gleichbedeutend mit einer Erhöhung der (mittleren) Koordinationszahl der Ca^{2+} -Ionen wäre; da diese im HAP mit 7.8 ohnehin schon sehr hoch ist, sollte eine weitere Erhöhung nicht zu erwarten sein.

Tabelle 29 : Verhältnis O/M (M = Ca + Na,K) unter Annahme von (1) H_2O -Molekülen auf OH-Leerstellen oder (2) unbesetzten OH-Positionen						
Probe	K 0.0	K 0.2	K 2.0	Na0.0	Na0.2	Na2.0
O/M (1)	2.708	2.710	2.747	2.658	2.693	2.710
O/M (2)	2.612	2.600	2.556	2.513	2.527	2.521
O/M (HAP) = 2.600						

Unter der Annahme von Leerstellen liegen die O/M-Werte für die Apatite, die in Gegenwart von K^+ gefällt wurden, etwa im gleichen Bereich wie HAP; Na-haltige Apatite haben dagegen ein etwas geringeres O/M-Verhältnis; dies ist insofern zu erwarten, da das etwas kleinere Na^+ (95pm gegenüber 99 pm für Ca^{2+}) eine geringere mittlere Koordinationszahl anstrebt. Insgesamt kann jedoch ein geringer H_2O -Einbau auf OH-Leerstellen auf Grund der Fehlerbreite der analytischen Messungen nicht völlig ausgeschlossen werden.

"Hydroxylapatit" (S11)

Die Auswertung des Resorptionsversuchs (3.5.4.) ergab in Verbindung mit dem Glühverlust bei 1000°C, daß ca. 1.11% $\pm$ 0.4 H₂O/Elementarzelle strukturell im Gitter integriert sind (es wurde angenommen, daß die spezifische Oberfläche nach dem Glühen erheblich geringer ist und somit die Wasseradsorption nach dem Abkühlen vernachlässigt werden kann). Dieses Wasser kann sich zum Teil auf OH-Leerplätzen befinden. Zusätzlich kann jedoch während des Glühprozesses auch Wasser durch Prozesse wie



aus dem Kristallverband entfernt werden.

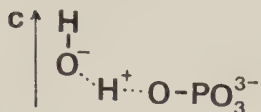
Der eingesetzte "HAP" war etwas unterstöchiometrisch (Ca/P < 1.67), da beim Glühen zusätzliche β -TCP entstand. Die Hochtemperaturdiffraktogramme (3.8.3.) zeigen jedoch eindeutig, daß die Phasenumwandlung ohne intermediäre Abscheidung von Ca₂P₂O₇ erfolgte, sodaß Möglichkeit b) ausscheidet; dies muß bedeuten, daß die Konzentration an HPO₄²⁻ im Gitter so gering und somit ihr Abstand so groß ist, daß eine Kondensation unter Bildung von Pyrophosphat nicht möglich ist; dies steht im Widerspruch zum Ergebnis von KÜHL und NEBERGALL (74).

Möglichkeit c) tritt hier ebenfalls nicht auf: das IR-Spektrum des 1000°C-Glühprodukts gibt keinen Hinweis auf die Entstehung eines Oxy-Hydroxylapatits (s.o.).

Somit ist anzunehmen, daß Wasser entweder nach a) entstanden ist oder von OH-Leerplätzen entfernt wurde.

Eine sichere Unterscheidung der beiden Möglichkeiten kann hier nicht getroffen werden: höchstwahrscheinlich sind beides lediglich extreme Grenzfälle entlang eines fließenden Übergangs der Ladungsverteilung, d.h., das Proton orientiert

sich im Gitter zwischen einem Hydroxyl- und einem PO_4^{3-} -Ion:



Im IR-Spektrum des Ausgangsprodukts sind weder P-O-Banden-shifts als Anhaltspunkt für die Existenz diskreter HPO_4^{2-} -Ionen zu erkennen, noch deuten zusätzliche Banden oder OH-Shifts (s.o.) auf einen strukturellen Einbau von H_2O -Molekülen hin. Möglicherweise könnten die entsprechenden deuterierten Produkte hier zur Klärung beitragen.

Adsorbiertes Wasser:

Der Ausheizversuch bei 150°C an Probe S11 zeigte, daß 42,8% des desorbierten Wassers nicht mehr readsorbiert wurden. Da gegenüber dem Ausgangsprodukt keine Schrumpfung der Gitterparameter erfolgt war, kann hier keine irreversible Entfernung von Zwischengitter- H_2O vorliegen, wie dies bei Probe K 0.0^+ (Fällungsprodukt nach Lufttrocknung) der Fall war.

Somit ist die Differenz nur durch die Abnahme der spezifischen Oberfläche während des Ausheizens zu erklären. Da auch bei der Areameter-Bestimmung ein Ausheizen der Probe (200°C) erfolgte, erscheint die Annahme einer 50%igen Oberflächenabnahme gerechtfertigt: die wahre spezifische Oberfläche beträgt demnach ca. $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Die Menge an adsorbiertem Wasser betrug $19.7 \text{ mg/g} \hat{=} 1.09 \text{ mMol/g}$. (s.3.5.4.).

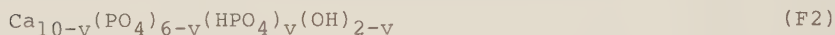
Unter der Annahme kugelförmiger Wassermoleküle mit einem Radius von 140 pm (103) ergäbe sich daraus eine H_2O -Belegung der Oberfläche von $40.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Dies entspricht einer lateralen Belegungsichte von ca. 79% einer Monoschicht.

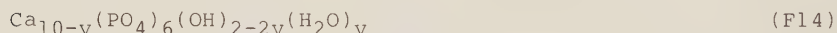
4.6 Einbau von Hydrogenphosphat, OCP-Bildung

Abnehmender p_H -Wert der Mutterlauge über gefällten, carbonatfreien Bodenkörpern führt zu einem beträchtlichen Anstieg von a_0 ; sogar bei einem p_H -Wert von 3.75 wurde noch ein apatitischer Bodenkörper erhalten, allerdings in erheblich geringerer Ausbeute (s.u.).

Der mit der Gitteraufweitung verbundene deutliche Bandenshift der P-O-Schwingungsmoden in den kurzwelligen Bereich sowie die simultane Intensitätsabnahme der OH-Banden sprechen für einen Einbau von HPO_4^{2-} -Ionen nach



wenngleich in Abschnitt 4.5. gezeigt wurde, daß eine Unterscheidung zwischen (F2) und



nur schwer möglich ist und dazwischenliegende Strukturen vorliegen können.

Eine ähnliche Gitteraufweitung war schon bei der (luftgetrockneten) Probe $\text{K}^+0.0$ beobachtet worden, allerdings ohne P-O-Banden-Shifts.

Abb. 62 zeigt die Protolysestufen der Orthophosphorsäure sowie den p_H -Bereich, in welchem die Produkte gefällt wurden. Die daraus resultierenden Ionenkonzentrationen (vor Beginn der Fällung) sind in Tab. 30 dargestellt.

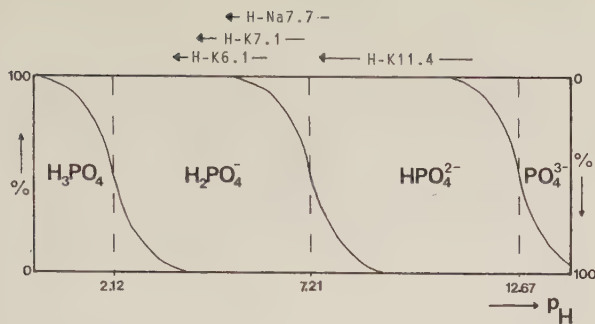


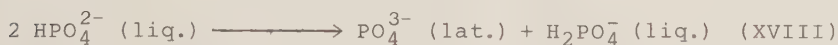
Abbildung 62:

Protolysestufen der Orthophosphorsäure (66) -
p_H-Bereiche für die Fällungen

Tabelle 30 :						
Anionenkonzentrationen bei Fällungsbeginn (mMol/500 ml)						
Probe	p _H (1)	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	Σ	p _H (2)
H-K11.4	11.40	1.9	16.1	—	18.0	7.50
H-K 7.1	7.10	—	7.9	10.1	18.0	4.30
H-K 6.1	6.05	—	1.2	16.8	18.0	3.75
H-Na7.7	7.70	—	13.6	4.4	18.0	5.10
p _H (1) : vor Fällungsbeginn			p _H (2) : Mutterlauge			

Es wurde jeweils vom dreifachen Gesamtphosphatgehalt (18 mMol), bezogen auf die Bildung von 10/6-Apatiten, ausgegangen. Setzt man voraus, daß sich die Gesamtmenge von 10 mMol Ca²⁺ nach der Fällung im Präzipitat befindet, so entspricht dies einem Mindestverbrauch von 6 mMol PO₄³⁻ (bei Ca-Defektapatiten > 6 mMol).

Die starke p_H-Abnahme im Verlauf der Präzipitation zeigt, daß HPO₄²⁻ (und/oder H₂PO₄⁻)-Ionen unter Protonenabgabe in Form von PO₄³⁻ in das Apatitgitter eingebaut wurden:



Es ist unschwer zu erkennen, daß im p_H-Bereich >11 (vor

Fällungsbeginn) ein Einbau von tertiären Phosphationen (sowohl direkt als auch nach (XVIII) möglich ist, ohne daß eine p_H -Absenkung in den sauren Bereich hinein erfolgt. Beginnt man mit der Fällung dagegen im schwach sauren Bereich (H-K 6.1), so liegen zunächst fast ausschließlich $H_2PO_4^-$ -Ionen vor (Abb. 62); die Erzeugung eines Gitter- PO_4^{3-} -Ions erfordert somit die gleichzeitige Bildung zweier H_3PO_4 -Moleküle, sodaß der p_H -Wert durch einen alleinigen Einbau von PO_4^{3-} auf <2 absinken müßte. Da dies nicht der Fall war, ist davon auszugehen, daß ein erheblicher Teil in Form von HPO_4^{2-} im Apatitgitter vorliegt, was die deutlichen P-O-Bandenshifts erklären würde. Allerdings können zum Teil auch Zwischenstrukturen von (F2) und (F14) vorliegen (s.o.).

Zusätzlich muß bei Probe H-K 6.1 sekundäre Calciumphosphat, $CaHPO_4$, entstanden sein, da die Ausbeute an Apatit deutlich geringer war;* dies wäre im Einklang mit dem Phasenstabilitätsdiagramm nach DRIESSENS (Abb. 4).

Es fällt auf, daß in Gegenwart von Na^+ eine deutliche Bande bei 1379 cm^{-1} auftritt, die als H-O-H-Deformationsbande angesehen werden muß: im Gegensatz zur Vergleichsprobe H-K 7.1 ist hier praktisch kein P-O-Bandenshift feststellbar, statt dessen sind aber die OH-Banden stärker abgeschwächt. Diese Unterschiede können wie folgt erklärt werden: Da die Gitteraufweitung unabhängig von der Art des Alkalikations erfolgte, ist sie mit Sicherheit nicht auf einen K^+ -Einbau zurückzuführen. Somit ist davon auszugehen, daß in Gegenwart von K^+ die entsprechenden Bodenkörper einen erheblichen Kationen-Defektstellenanteil nach (F2) bzw. (F14) besitzen. Die direkte Nachbarschaft eines PO_4^{3-} -Ions zu einer Kationen-defektstelle dürfte sich auf Grund der Coulombabstoßung ungünstig auf den Gitterverband auswirken, sodaß zur Kompensation ein Protonenübergang unter Bildung von HPO_4^{2-} erfolgt.

*) Das mäßig lösliche $CaHPO_4$ wurde vermutlich über die Waschprozedur aus dem Bodenkörper entfernt.

In Gegenwart von Na^+ gefällte Apatite haben einen deutlich geringeren Leerstellenanteil im Kationengitter, da zugleich Na^+ nach (F9) eingebaut wurde (qualitativer Nachweis mittels Handspektrometer i.G. zu K^+ , zusätzliche OH-Bandenabschwächung im IR). Hier ist der Protonenüberschuß im Gitter wohl eher durch die Bildung von strukturellem Wasser in OH-Positionen zu erklären.

Unabhängig vom Alkalikation tritt jedoch eine zusätzliche schwache Bande bei 870 cm^{-1} auf, die von ELLIOTT (44) als P-OH-Schwingung interpretiert wurde (s.o.), jedoch auf Grund des bisher ausgeführten wohl eher auf eine $\text{H-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-P}$ -Wechselwirkung zurückzuführen ist, die zusätzlich in beiden Fällen auftritt (vgl. 4.5.).

Ein Anhaltspunkt für die Bildung von Oktacalciumphosphat, OCP, konnte in keinem Fall gefunden werden. Die entsprechenden Beugungsreflexe waren nicht vorhanden.

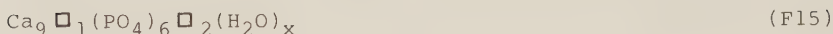
Es ist anzunehmen, daß das Existenzgebiet des OCP auf einen sehr engen p_H -Bereich um 7 beschränkt ist, wie dies von DRIESSENS (40) postuliert wird. Bei den angewandten Fällungsbedingungen ($T > 95^\circ\text{C}$) dürfte sich die metastabile Phase, falls intermediär entstanden, rasch in CaHPO_4 und Apatit umwandeln.

4.7. "Amorphes Calciumphosphat", ACP

Die rasche Fällung aus carbonat- und natriumfreier Lösung bei 5°C (p_H 12.2) führte zu einem parakristallinen Bodenkörper, dessen Schwingungsspektrum sowohl auf große Mengen an adsorbiertem Wasser (3500 cm^{-1} , 1630 cm^{-1}) als auch auf strukturell integriertes Wasser (1381 cm^{-1}) hindeutet.

Da OH-Banden nicht erkennbar sind, andererseits aber apatit-ähnliche Struktur festgestellt wurde, muß primär angenommen

werden, daß ein Defektapatit vorliegt, der der Formel



nahekommt.

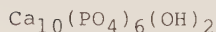
Auf Grund der hohen Fehlstellendichte im Kationengitter sollte eigentlich erwartet werden, daß ein Teil des Gitterphosphats in Form von HPO_4^{2-} -Ionen vorliegt (vgl. 4.6.). Im IR-Spektrum sind jedoch keine entsprechenden P-O-Banden-shifts feststellbar.

Möglicherweise liegt hier eine teilweise geordnete Anordnung definierter $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ -Cluster (BLUMENTHAL, (16)) vor, in deren Zwischenräume strukturelles Wasser integriert ist. Die Symmetrie des Cluster-Arrangements muß bereits derjenigen im Apatitgitter ähneln.

Das Ergebnis zeigt, daß es möglich ist, durch Fällung aus wässriger Lösung bei relativ niedrigen Temperaturen sowie hohen aktuellen Ionenkonzentrationen eine parakristalline, metastabile Vorstufe der Apatitbildung zu isolieren.

Diese Vorstufe nimmt mit Sicherheit an den Calcifizierungsprozessen während der Osteogenese teil, wie Fällungsversuche von KLEMENT (70) bei physiologischer Temperatur (und p_{H}) belegen: auch bei 37°C war die Kristallinität der Bodenkörper noch sehr gering. Temperaturerhöhung bzw. längere Kontaktzeit des Bodenkörpers mit der Mutterlauge führte zur Aufnahme von Ca^{2+} - und OH^- -Ionen unter Bildung relativ gut-kristalliner "Hydroxylapatite".

In Abschnitt 4.3. wurde jedoch gezeigt, daß im wässrigen, carbonat- und natriumfreien System niemals eine vollständige Defektauffüllung zu

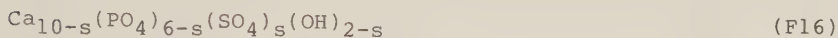


erfolgt.

Die Relevanz des Fremdioneneinbaus in Bezug auf das Knochenmineral soll in 4.13. diskutiert werden.

4.8. Sulfationen

Die Ergebnisse aus 3.3. belegen eindeutig, daß in keinem der beiden Fälle ein Einbau von SO_4^{2-} in das Apatitgitter stattgefunden hat. Dies ist zunächst erstaunlich, da die Ionenradien und -symmetrien von SO_4^{2-} und PO_4^{3-} annähernd gleich sind. Nimmt man hypothetisch einen Einbau nach



in Analogie zum Carbonateinbau an, so erkennt man, daß mit steigendem Sulfateinbau das Verhältnis O/M von Sauerstoffkoordinationsstellen zu Kationen signifikant zunimmt:

$$\text{O/M} = (26-s)/(10-s)$$

Dabei ist eine mögliche Besetzung von Defektstellen durch H_2O -Moleküle nicht in Betracht gezogen; diese würde eine weitere Steigerung des O/M-Verhältnisses bewirken. Der Wert von 2.60 ($\hat{=}$ HAP, $s=0$) kann jedoch aus Platzgründen nicht überschritten werden (s.o.), mit anderen Worten, eine weitere Erhöhung der Koordinationszahl der Ca^{2+} -Ionen, ausgehend von HAP, ist nicht mehr möglich. So zeigten auch sämtliche analysierten Bodenkörper eher niedrigere O/M-Werte (4.5.).

Die OH-Bandenabschwächung bei Probe S-Na sowie der kleinere a_0 -Wert, verglichen mit Probe S-K zeigen, daß ein Natriumeinbau nach (F9) stattgefunden hat - ein weiteres Indiz für das unabhängige Auftreten dieses Mechanismus.

Nimmt man das ermittelte O/M-Verhältnis für Na-haltige Apatite mit $n_{\text{Na}} \approx 1$ von 2.51 als konstant an, so ergäbe sich daraus für einen Sulfateinbau für SO_4^{2-} ein Stöchiometriefaktor von <0.1 .

Der von KLEMENT (71) dargestellte, sulfathaltige Apatit (Tab. 2) erforderte einen äquimolaren Anteil an SiO_4^{4-} , während die Darstellung eines Phosphat-Sulfat-apatits nicht gelang. Dies steht in Einklang mit dem oben gesagten, da im Silikat-Sulfat-Apatit das O/M-Verhältnis von 2.60 nicht

4.9. Carbonathaltiger Apatit aus Calcit

Die Umsetzung von Calcit in Gegenwart von Phosphationen in wässriger, stark alkalischer Suspension führte zur fast vollständigen Bildung eines carbonathaltigen Apatits.

Berechnet man unter Verwendung der Löslichkeitsprodukte für CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ für unterschiedliche p_H -Werte die kritische Ca^{2+} -Konzentration, die zur Bildung eines Bodenkörpers erforderlich wäre (Abb. 63), so erkennt man, daß bis ca. p_H 12.5 die Rekristallisation von CaCO_3 bevorzugt ist; im p_H -Bereich von 12.5 bis 14.0 bildet sich Apatit, während eine weitere p_H -Steigerung die Kristallisation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Folge hat.

Für die Berechnung wurde vorausgesetzt, daß sich der Bodenkörper von vorneherein mit der umgebenden Lösung im Gleichgewicht befindet; entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 (s.u.) wurde eine ständige (Gesamt-)Carbonatkonzentration von $9.3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l angenommen. Der Gesamtgehalt an Phosphat betrug $8.33 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Da Phosphat in ausreichendem Überschuß eingesetzt wurde, konnte dessen Abnahme während der Umsetzung vernachlässigt werden.

Über die entsprechenden Säure- und Basenkonstanten (55)

$$\text{p}K_1 = \text{p} \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CaOH}^+]} \right) = 2.43$$

$$\text{p}K_2 = \text{p} \left(\frac{[\text{CaOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]} \right) = 1.40$$

$$\text{p}K_3 = \text{p} \left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right) = 12.67$$

$$\text{p}K_4 = \text{p} \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) = 10.33$$

wurden die aktuellen Ionenkonzentrationen ermittelt und über die Löslichkeitsprodukte die Ca^{2+} -gehalte berechnet.

Einschränkend muß angemerkt werden, daß für die Berechnung die Raumtemperaturwerte der Löslichkeitsprodukte verwendet

wurden:

$$L_{\text{CaCO}_3} = 0.87 \cdot 10^{-8}$$

$$L_{\text{Ca(OH)}_2} = 4.20 \cdot 10^{-5} \quad (55)$$

Der Wert für L_{HAP} wurde auf Grund der Löslichkeit von Probe S11 ("HAP") bei p_H 11.0 (vgl. 3.5.1.) berechnet:

$$L_{\text{HAP}} \approx 10^{-51}$$

Dabei wurde kongruente Löslichkeit vorausgesetzt.

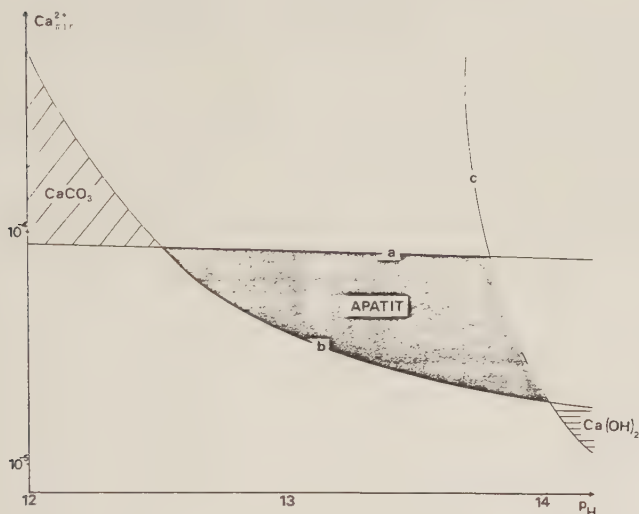


Abbildung 63:

Sättigungskonzentration für Ca^{2+} in Abhängigkeit vom p_H -Wert für die Bildung von a) CaCO_3 b) Apatit c) Ca(OH)_2 bei den angegebenen Carbonat- und Phosphatkonzentrationen.

Trotz einiger vereinfachender Annahmen zeigt die Berechnung, daß im experimentell angewandten p_H -Bereich eindeutig die Bildung von apatitischen Bodenkörpern bevorzugt ist.

Allerdings führt, wie bereits in 4.1. festgestellt, steigender Carbonatgehalt im Apatitgitter zu einer Erhöhung der

Löslichkeit. Für hohe Carbonatgehalte gelangt man dadurch möglicherweise wieder in den Kristallisationsbereich des Calciumcarbonats (s.u.).

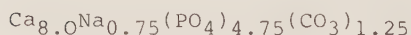
Der entstandene apatitische Bodenkörper war durch sehr geringe Mengen an CaCO_3 verunreinigt. Dies kann zweierlei Ursachen haben:

- a) Die Umsetzung war nicht vollständig.
- b) Auf Grund der Erhöhung der Löslichkeit des Apatits durch den Carbonateinbau kommt es zum Teil zu einer Rekristallisation von CaCO_3 . In diesem Fall müßte wegen der hohen Reaktionstemperatur allerdings Aragonit entstehen. Da die röntgenographische Nachweisgrenze jedoch unterschritten ist und auch die entsprechenden IR-Banden nur sehr schwach sind (Abb. 46), ist eine Unterscheidung durch diese Methoden nicht möglich.

Die ungewöhnliche starke laterale Gitterkontraktion ($a_0 = 936.9 \text{ pm}$) spricht in Verbindung mit den Ergebnissen aus 3.1.1. dafür, daß die Aufnahmekapazität des Apatitgitters für Carbonationen erreicht ist. Da das Gesamtverhältnis C/P jedoch nur bei 0.5 lag, sollte in Analogie zu den Fällungsversuchen eigentlich in geringerer Carbonateinbau erwartet werden. Es ist aber anzunehmen, daß die Apatitkeimbildung in lokalen Bereichen extrem hoher CO_3^{2-} -Konzentration, d.h., innerhalb der Nernst-Schicht der ursprünglichen Calcitkristallite, erfolgt, die als Ca^{2+} und CO_3^{2-} -Quelle dienen. Die Gesamtmenge an Carbonat ist in jedem Fall ausreichend für eine vollständige "Sättigung" des Apatitgitters mit Carbonationen.

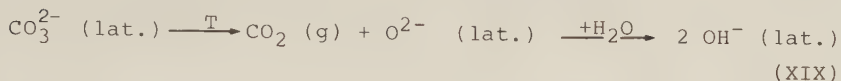
Das relativ niedrige Ca/P-Verhältnis des Bodenkörpers von 1.69 zeigt, daß zusätzlich auch ein erheblicher Na^+ -Einbau nach (F9) stattgefunden hat; dafür spricht auch die völlige Abwesenheit von OH-Schwingungsbanden.

Nimmt man an, daß die OH-Kanäle des Apatitgitters völlig unbesetzt sind, so resultiert daraus eine ungefähre Zusammensetzung



Das Glühverhalten der Probe im Bereich von 500 - 800°C weicht stark von dem aller anderen Proben ab:

1. Die (teilweise) Decarboxylierung führt nicht, wie sonst beobachtet, zur Bildung von Hydroxylionen nach



Die IR-Bande bei 3540 cm⁻¹ deutet jedoch auf die Existenz von Oxid-anionen im Apatitgitter hin. Die Wasseraufnahme beim Abkühlen wird offenbar verhindert.

Es ist vorstellbar, daß durch den starken Fremdioneneinbau und die damit verbundene Löslichkeitserhöhung der Kristallisationsbereich des Calciumcarbonats (Abb. 63) erreicht wird und die Apatitkristallite von einer dünnen Mantelschicht aus Aragonit umgeben sind, welche die Wasseraufnahme verhindert.

2. In Abschnitt 4.1. wurde gezeigt, daß nach der ersten Decarboxylierungsstufe (~ 600°C) eine vollständige Umorientierung der verbleibenden CO₃²⁻-Ionen im Apatitgitter erfolgt. Die Ionen nehmen dabei D₃-Symmetrie an.

Bei der vorliegenden Probe tritt nun ab etwa 700°C bei 710 cm⁻¹ eine breite Bande hoher Intensität auf, die sonst nicht beobachtet wurde.

Die ν₄-Bande (C-O-in plane bend.), die in diesem Frequenzbereich auftritt, dürfte, verglichen mit den anderen C-O-Banden (Abb. 51, 52), nur eine erheblich geringere Intensität und Breite aufweisen. Eine denkbare Erklärung ist das Auftreten von BRILLOUIN-Streuung, d.h., die energetische Kopplung von IR-Photonen mit akkustischen Phononen (E_{max} ≈ 10¹² Hz ≈ ± 33 cm⁻¹), wobei es zu symmetrischer Bandenverbreiterung infolge STOKE'scher und antiSTOKE'scher Wechselwirkung kommt.

Die Frage, warum dieses Phänomen ausschließlich bei obiger Probe beobachtet wurde, könnte wie folgt erklärt werden:

Der sehr hohe Alkali- und Carbonatgehalt des Ausgangsprodukts führt zum völligen Fehlen von Hydroxylionen im 700-

800°C-Glühprodukt; dies bedingt eine Symmetrieabweichung der BRILLOUIN-Zone(n) gegenüber den anderen Glühprodukten, wodurch die erwähnte Kopplung ermöglicht wird.

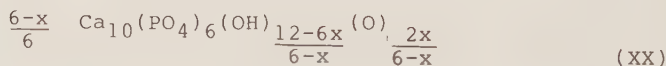
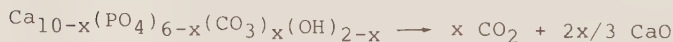
Eine tiefergehende Erörterung des Problems würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

4.10. Ionenaustausch von PO_4^{3-} gegen CO_3^{2-} an Hydroxylapatit

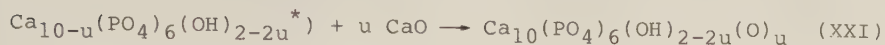
Folgende Beobachtungen zeigen, daß der Ionenaustausch nur an der Oberfläche der Kristallite erfolgte:

1. Im Gegensatz zu den carbonathaltigen Fällungsprodukten war hier keine Änderung der Gitterparameter feststellbar (vgl. 4.1.).
2. Die P-O-Bandenauflösung im IR ähnelt derjenigen des Ausgangsprodukts; bei den Fällungsprodukten kam es in diesem Wellenzahlbereich zu einer Überlagerung durch die ν_1 -C-O-Streckschwingung.
3. Die p/T-Profile (3.8.2.) zeigen, daß die thermische Abspaltung von CO_2 erheblich früher erfolgt als bei Proben, die Carbonationen im Kristallinneren enthalten.
4. Im Bereich zwischen 500 und 700°C bildete sich Calciumoxid, CaO (3.8.1.), welches bei höheren Temperaturen wieder verschwand; dies kann nur folgende Erklärung haben:

nur die äußerste Schicht ist stark carbonathaltig und bildet demzufolge beim Erhitzen Calciumoxid in Form eines Oberflächenüberzugs:



Weitere Temperaturerhöhung führt an der Schichtgrenze zu einer Reaktion mit dem (unveränderten) Kristallinneren unter Bildung von Oxi-Hydroxylapatit (Abb. 64):



DHAP: Hydroxylapatit mit Kationen- und OH-Defekten

OAP : Oxi-hydroxylapatit

Abbildung 64:

Thermisches Verhalten von oberflächencarbonatisierten Apatiten

5. Die Bandenauflösung der asymmetrischen $\nu_3\text{-C-O}$ -Streckschwingung im Bereich um 1430 cm^{-1} ist durchweg schlechter als bei volumencarbonatisierten Apatiten; allerdings ist keine Frequenzverschiebung gegenüber letzteren feststellbar.

*) der eingesetzte "HAP" besaß eine relativ hohe Kationenleerstellenkonzentration.

Das Ausmaß der Mischkristallbildung an der Oberfläche soll durch folgende Näherungsrechnung ermittelt werden:

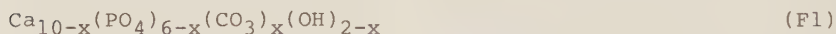
Es wird zunächst vorausgesetzt, daß sich die spezifische Oberfläche des Substrats im Verlauf der Ionenaustauschreaktion nicht verändert. Bei Verwendung einer spezifischen Oberfläche von $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (4.5.) sowie einer Dichte von 3.04 gcm^{-3} (3.5.4.) ergibt sich unter der Annahme würfelförmiger Kristallite für die Kantenlänge a:

$$a = 6/(A_s \cdot \rho \cdot 10^4) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 30 \text{ nm}$$

mit A_s : spez. Oberfläche (m^2g^{-1})

und ρ : Dichte (gcm^{-3})

Setzt man weiter voraus, daß nur eine äußere Schicht von 0.5 nm für den Ionenaustausch zugänglich ist, so ergibt sich daraus für die "Oberfläche" ein Volumenanteil von ca. 4.9 %. Tatsächlich wurden maximal ca. 1.1 % aller PO_4^{3-} -Ionen durch CO_3^{2-} ersetzt; dies entspricht somit etwas 22.5 % aller zugänglichen Phosphationen. Unter Zugrundelegung des Mechanismus



resultiert daraus ein Stöchiometriefaktor

$$x \approx 1.35$$

Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Feststellungen aus 4.1. und 4.9. für Bodenkörper, die Carbonat im Volumen enthalten:

Der theoretische Maximalwert von $x = 2.0$ wird nicht erreicht, da steigende Carbonatsubstitution zu einer Gitterdestabilisierung und somit zu einem Anstieg der Löslichkeit führt, sodaß man in den Präzipitationsbereich anderer Bodenkörper gelangt. Im vorliegenden Fall ist dies auf Grund der hohen Lösungskonzentration an CO_3^{2-} mit Sicherheit CaCO_3 .

Das p/T-Diagramm (3.8.2.) zeigt im Zersetzungsbereich des Calciumcarbonats einen deutlichen Druckanstieg, der anson-

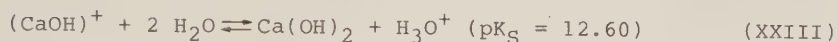
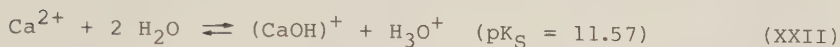
sten nur bei einer Probe (CAP-R96) beobachtet wurde, die nachweislich Calciumcarbonat enthielt.

Es ist daher anzunehmen, daß die Austauschreaktion durch die Ausbildung einer dünnen CaCO_3 -Schicht auf der Oberfläche beendet wird.

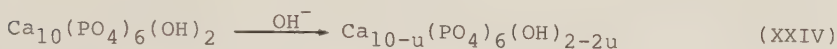
p_H -Wert-Einfluß:

Das Absinken der Austauschrate X_{eff} von p_H 10 bis p_H 12 kann zwei verschiedene Ursachen haben:

1. Auf Grund der Verschiebung der Protolyse-Gleichgewichte



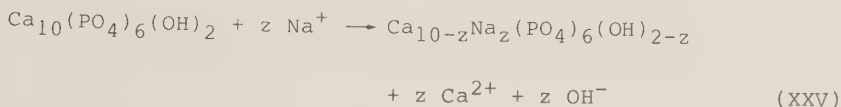
kommt es mit steigendem p_H zu inkongruenter Löslichkeit des Apatits:



Dieser Vorgang steht in Konkurrenz zum Carbonateinbau nach (Fl), da beide Vorgänge Leerstellen im Kationen- und Hydroxylionenteilgitter erzeugen.

Die Annahme inkongruenter Löslichkeit erfährt ihre Bestätigung durch die IR-Spektren der Austauschprodukte (Abb.39): mit steigendem p_H -Wert ($\rightarrow$ 14) sinkt die Intensität der OH-Banden, obwohl in Gegenwart von K^+ sogar eine Abschwächung der C-O-Banden eintritt.

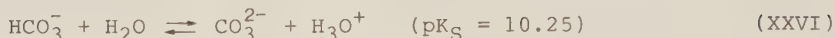
Da aus Na^+ -haltiger Lösung vermutlich auch Natrium nach



eingebaut wird, ist konsequenterweise im p_H -Bereich < 12 auch die Carbonataustauschrate in Gegenwart von Na^+ geringer

als bei Anwesenheit von K^+ .

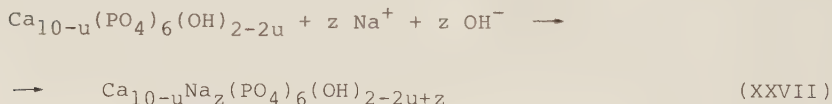
2. Mit steigendem p_H erhöht sich wegen



die Konzentration an CO_3^{2-} , wodurch das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats eher erreicht wird, was zu rascherer Beendigung der Austauschreaktion führt (s.o.).

Im p_H -Bereich von 12 bis 14 sinkt die Austauschrate in Gegenwart von K^+ weiter ab, während sie in Gegenwart von Na^+ wieder deutlich ansteigt.

Es ist denkbar, daß im Bereich hoher Hydroxylionenkonzentration die Defektbildung (F8) auf Grund des hohen Alkaligehalts der Lösung durch den Einbau von Na^+ zum Teil kompensiert wird:



mit $z \leq u$

(Wie gezeigt wurde (4.1.), existiert diese Möglichkeit für das K^+ -Ion nicht !)

Dieser Vorgang ermöglicht einen weiteren Carbonateinbau nach (F1), da sowohl Hydroxylionen wie Kationenposition in noch ausreichendem Maße besetzt sind.

4.11. Austausch von OH^- gegen Hal^-

Die rasche Fluoridaufnahme des eingesetzten Hydroxylapatits während der Anfangsphase ($Y(t) \sim t^{4/3}$) ist mit Sicherheit auf einen Austausch an der Oberfläche zurückzuführen.

Das parabolische Zeitgesetz im weiteren Verlauf spricht für einen diffusionskontrollierten Vorgang.

Eine ähnliche Überlagerung zweier unterschiedlicher Zeitgesetze ist u.a. vom Kationenaustausch an Zirkonphosphat bekannt (1).

Da die Austauschrate unabhängig von der Rührgeschwindigkeit war, kann eine Diffusion durch die Nernst-Schicht an der Oberfläche nicht die Ursache für das parabolische Zeitverhalten sein. Somit wurde a priori vermutet, daß die Interdiffusion von F^- und OH^- innerhalb der Kanäle $\perp(001)$ geschwindigkeitsbestimmend ist.

Es war daher zunächst erstaunlich, daß nach Ablauf der Reaktion nur ein p_{H} -Wert von ca. 10.45 gemessen wurde, was (unter Vernachlässigung der Löslichkeit des Apatits nebst protolytischer Folgereaktionen) einer Austauschrate von ca. 1.41 % entspricht, zumal die OH-Banden-Abschwächung im IR für eine deutliche höhere Austauschrate spricht.

Berücksichtigt man jedoch die Löslichkeit des Apatits sowie deren Ansteigen mit wachsenden p_{H} -Wert (3.5.1.), so läßt sich zeigen, daß für $p_{\text{H}} > 10$ ein Verbrauch von Hydroxylionen unter Bildung von $(\text{CaOH})^+$ durchaus zu einer p_{H} -Absenkung beitragen und somit eine zu niedrige Austauschrate vortäuschen kann:

Beispiel:

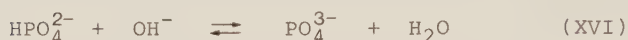
Bei p_{H} 10.87 sind (im Fall kongruenter Löslichkeit) 0.89 % aller Ca^{2+} -Ionen ($= 8.9 \cdot 10^{-5}$ Mol/100 ml) in Lösung (I-Nal, vgl. 3.5.1.).

Mit pK_{S} ($\text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CaOH})^+ + \text{H}_3\text{O}^+$) = 11.57 ergibt sich:

$(\text{CaOH})^+ = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Mol/100 ml

Bei einem Hydroxylionengehalt von $7.4 \cdot 10^{-5}$ Mol/100 ml bedeutet dies, daß ca. 1/6 aller durch den Austausch freigesetzten Hydroxylionen über obiges Gleichgewicht verbraucht wurden.

Zusätzlich kann ein geringer Anteil an OH^- -Ionen durch



der Lösung entzogen werden.

Der resultierende OH^- -Ionenverbrauch läßt insgesamt jedoch keine signifikante Korrektur der Austauschrate zu wesentlich höheren Werten zu.

(Obige Rechnung stellt allerdings nur eine grobe Näherung dar; die Löslichkeit des Apatits müßte eigentlich für alle speziellen Versuchsbedingungen (Ionenstärke, pH , Einstellungszeit des Lösungsgleichgewichts, Fremdioneneinflüsse etc.) gesondert bestimmt werden.)

Im Unterschied zum IR-Spektrum des thermisch dargestellten Fluorapatits (3.7.) ist hier kein OH -Bandenshift in den langwelligen Bereich feststellbar, d.h., es treten keine intrakristallinen $\text{F}^- \cdots \text{O-H}$ -Wechselwirkungen auf. Ein deutlicher Austausch F^-/OH^- innerhalb der Kanäle $\perp$ (001) ist demzufolge mit Sicherheit nicht erfolgt.

Eine Betrachtung der Raumerfüllung der Kanäle (Abb. 61) zeigt zudem, daß eine Volumendiffusion nicht zu erwarten ist. Aus dem bisher gesagten ergibt sich, daß Hydroxylionen offenbar nur in der äußersten Kristallitschicht, d.h., an den "Enden" der Kanäle $\perp$ (001) ausgetauscht werden.

Da das Substrat aus stark verzahnten Agglomeraten besteht (Abb. 44), kann man annehmen, daß während der raschen Anfangsreaktion nur Hydroxylionen an der Agglomeratoberfläche ausgetauscht werden; im weiteren Verlauf diffundieren Fluoridionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in den Agglomeratverband ein bzw. OH^- -Ionen aus diesem heraus.

Im Gegensatz zu Fluorid ergab sich für Chlorid weder eine

nennenswerte p_H -Änderung noch eine Abweichung der IR-Bandenintensitäten gegenüber dem Substrat.

OH^- läßt sich demnach mit Sicherheit nicht gegen Cl^- austauschen.

Hieraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

1. Da der Austauschversuch in Gegenwart von Na^+ durchgeführt wurde, läßt sich zugleich feststellen, daß auch ein Austausch von Na^+ gegen Ca^{2+} und OH^- nach (F9), zumindest im angewandten neutralen p_H -Bereich, nicht stattgefunden hat.
2. Aus 1.) ergibt sich rückwirkend, daß der p_H -Anstieg beim Ionenaustausch mit Natriumfluoridlösung tatsächlich auf einen OH^-/F^- -Austausch zurückzuführen ist.
3. Aus sterischen Gründen muß dieser Austausch mit Hydroxylionen erfolgen, die an den Enden der Kanäle $\perp$ (001) sitzen: würde dagegen ein Austausch gegen "einfache" basische Oberflächen-OH-Gruppen erfolgen, sollte keine derart starke Diskriminierung von Chlorid gegenüber Fluorid erwartet werden.

4.12. Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+/K^+

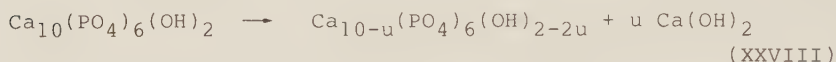
Inkongruente Löslichkeit

Während im neutralen p_H -Bereich keine Intensitätsänderungen im IR-Spektrum gegenüber dem Substrat festgestellt wurden, kommt es unabhängig von der Art des Alkalikations im stark alkalischen Bereich zu einer OH-Bandenabschwächung. Die Ursache hierfür dürfte zunehmende inkongruente Löslichkeit des Apatits mit steigendem p_H -Wert sein:

Berechnet man unter Verwendung der Löslichkeitsprodukte für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Hydroxylapatit* sowie unter Berücksichtigung der aktuellen Phosphationenkonzentration* die kritische Minimalkonzentration an Ca^{2+} für die Bildung eines Bodenkörpers in Abhängigkeit vom p_H -Wert (vgl. 4.9.), so ergibt sich, daß für $\text{p}_\text{H} > 13.25$ die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gegenüber der Apatitbildung bevorzugt ist.

(bei Verwendung des in der Literatur geläufigen Löslichkeitsprodukts von $L_{\text{HAP}} = 10^{-60}$ ergibt sich für beide Phasen ein p_H -Grenzbereich von 14.02.)

Es ist somit anzunehmen, daß der apatitische Bodenkörper mit zunehmender Kontaktzeit mit der Mutterlauge an Ca^{2+} - und OH^- -Ionen verarmt:



Auf Grund der Protolysegleichgewichte des Calciumhydroxids (s. 4.9.) ist ferner anzunehmen, daß inkongruente Löslichkeit bereits ab $\text{p}_\text{H} > 10$ erfolgen kann.

Falls sich der Vorgang bis in das Kristallvolumen hinein erstreckt, könnte dies die Erklärung für die starke OH^- -Bandenabschwächung beim Ionenaustausch F^-/OH^- sein, die allein durch letzteren nicht erklärbar war (vgl. 4.11.).

*) Das Löslichkeitsprodukt wurde aus der (Phosphat-)Löslichkeit der Referenzprobe zu Probe I-K4 (s. 3.5.1.) (unter Annahme kongruenter! Löslichkeit) bezogen auf $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ berechnet:

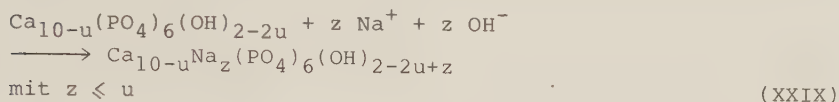
$$L_{\text{HAP}} \approx 10^{-46}$$

mit $[\text{PO}_4^{3-}] = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei $\text{p}_\text{H} = 14.0$

Das Ausmaß, in welchem das Volumen von diesem Vorgang erfaßt wird, läßt sich hier jedoch nicht ohne weiteres angeben. Es sei jedoch nochmals angemerkt, daß keine meßbare Änderung der Gitterparameter erfolgte.

Für einen Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+ oder K^+ gab es keinen Anhaltspunkt.

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß bei hohen p_H -Werten auf Grund der hohen Hydroxyl- und Alkaliionenkonzentrationen als Folge des inkongruenten Lösungsverhaltens eine teilweise Auffüllung der erzeugten Defektstellen erfolgt:



(Für $z = u$ entspricht dies dem bereits diskutierten Natriumeinbaumechanismus (F9) (vgl. 4.2.).)

Für Kalium ist ein solcher Einbau aus den bereits besprochenen Gründen nicht anzunehmen.

4.13. Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf dynamische Vorgänge am Knochenmineral sowie für dessen Bildung

Die unter nicht-physiologischen Bedingungen durchgeführten Präzipitationsversuche konnten die Möglichkeiten und das Ausmaß von diadochem Fremdioneneinbau in das Apatitgitter aufzeigen.

Dabei ergab sich, daß die für das Knochenmineral besonders relevanten Spezies - Carbonat- und Natriumionen - nicht nur im stark alkalischen, sondern auch im neutralen p_H -Bereich in beträchtlichem Ausmaß in die Apatitstruktur integriert werden können:

Ca. 20 - 23 % der PO_4 -Gitterplätze sind durch Carbonationen ersetzbar, etwa 11 - 13 % aller Ca-Positionen lassen sich durch Natrium substituieren. Zusätzlich kann beträchtliche Fehlstellenbildung im Ca^{2+} - und OH^- -Teilgitter auftreten.

Beim Ionenaustausch an bereits vorhandenen Kristalliten beschränkte sich der Carbonat/Phosphat-Austausch auf die Oberfläche, während die Fehlstellenbildung wahrscheinlich tiefere Volumenbereiche miterfaßt. Ein Austausch von Ca^{2+} gegen Na^+ erfolgte im neutralen Bereich nicht, wenn als Substrat "HAP" mit relativ geringer Defektstellenkonzentration eingesetzt wurde. Eine Zunahme der Defekte im Kationengitter, wie u.a. durch den Carbonateinbau bedingt, führt jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer teilweisen Auffüllung durch Na^+ auch an der Oberfläche.

In Abschnitt 3.9. konnte gezeigt werden, daß für die Zusammensetzung des Knochenminerals sowohl der Carbonat- und Natriumeinbau als auch die Erzeugung von Defekten von entscheidender Bedeutung sind, wobei je nach Zusammensetzung anstelle der Fehlstellenbildung auch eine gegenläufige Auffüllung dieser Defekte erfolgen kann.

Es ist bekannt, daß das Knochenmineral ein labiles Reservoir für Calcium- und Phosphationen darstellt (23). Die ständig schwankenden metabolischen Bedingungen bewirken über die

Änderungen der extrazellulären Elektrolytkonzentrationen einen andauernden Wechsel zwischen Mobilisierung obiger Ionenspezies und ihrer Deposition. Dabei ist zu unterscheiden zwischen:

a) "Remodeling" : partielle oder vollständige Auflösung von Kristalliten und Rekristallisation

b) Ionenaustausch an der Kristallitoberfläche

Da die Ionenaustauschgeschwindigkeiten mit Sicherheit erheblich größer sind als Auflöse- und Rekristallisationsvorgänge, kann man davon ausgehen, daß eine plötzliche, metabolisch bedingte Änderung der interstitiellen Elektrolytkonzentration in erster Linie eine Veränderung der Kristallitoberfläche zur Folge haben wird. Erst langfristige Störungen im Elektrolythaushalt (z.B. pathologische Veränderungen wie Alkalose, Acidose etc.) werden die Zusammensetzung der Apatitkristallite im Volumen verändern. Geht man von einer spezifischen Oberfläche von $300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (23,60,73,114) aus, so ergibt sich unter der Annahme würfelförmiger Kristallite (vgl. 4.10.) und einer Dichte von 3 gcm^{-3} eine Kantenlänge a von:

$$a \approx 6.7 \text{ nm}$$

(Die elektronenmikroskopisch beobachteten Kristallite des Knochenminerals (23, 60, 73) haben eine durchschnittliche Dimension von ca. $20 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$.)

Unter der Voraussetzung, daß eine äußere Schicht von 0.5 nm als "Oberfläche" anzusehen ist, ergibt sich für deren Volumenanteil:

$$V_A \approx 20.8 \%$$

Folgende Näherungsrechnung soll die Bedeutung des Knochenminerals als metabolischen Elektrolytspeicher verdeutlichen: Ein Mensch mit 70 kg Körpergewicht besitzt ca. 3.5 kg an anorganischem Knochenmineral (141).

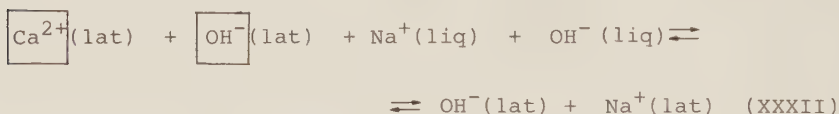
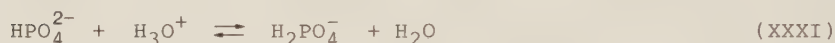
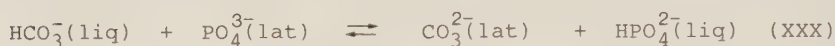
Bezogen auf HAP^* entspricht dies ca.

$$35 \text{ Mol } \text{Ca}^{2+} \text{ und } 21 \text{ Mol } \text{PO}_4^{3-}.$$

Für einen Ionenaustausch zugänglich sind davon ca. 20% , d.h., $7 \text{ Mol } \text{Ca}^{2+}$ und $4.2 \text{ Mol } \text{PO}_4^{3-}$.

Vergleicht man dies mit den durchschnittlichen Ionenkonzentrationen im interstitiellen Raum sowie mit dem Volumen an interstitieller Flüssigkeit (Tab. A 14), so erkennt man, daß hier im Bedarfsfall eine hohe Austauschkapazität vorhanden ist.

Die Einbaurrate von Fremdionen durch Ionenaustausch dürfte nicht nur eine Funktion der aktuellen Verhältnisse der betreffenden Ionenspezies sein: es muß vielmehr angenommen werden, daß auf Grund der im neutralen Bereich erfolgenden protolytischen Folgereaktionen ein starker p_H -Einfluß vorliegt:



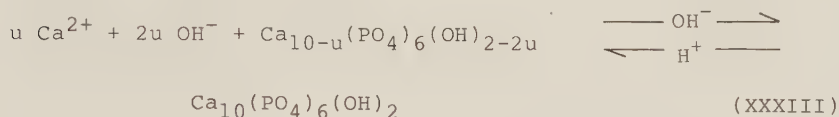
Man erkennt, daß zunehmende Protonenstärke den Carbonateinbau begünstigt, während die Besetzung von Defektstellen durch Natrium eher im basischen Milieu abläuft; hierfür spricht die Tatsache, daß im Falle der Alkalose (stoffwechselbedingte Störung des Säure-Base-Gleichgewichts) eine starke Anreicherung von Natrium an der Oberfläche des Knochenminerals festgesellt wurde (23).

Es sollte jedoch beachtet werden, daß beide Austauschvorgänge voneinander abhängen, da die für den Natriumeinbau erforderlichen Defektstellen u.a. durch den Carbonat/Phosphataustausch geschaffen werden. Dies darf keinesfalls mit

*) Die tatsächliche Zusammensetzung des Knochenminerals weicht natürlich, wie gezeigt, beträchtlich von der Zusammensetzung des HAP ab.

einer Ladungskopplung der beiden Mechanismen verwechselt werden: es konnte zweifelsfrei gezeigt werden (4.2.), daß Carbonat- und Alkalieinbau nicht ladungsgekoppelt erfolgen; allerdings muß unterschieden werden zwischen einem Natriumeinbau durch Fällungsreaktion und einem Einbau durch Ionenaustausch: bei letzterem ist das Vorhandensein von Defektstellen im Ca^{2+} - und OH^- -Teilgitter erforderlich.

Auch die Entstehung der Defekte vom Typ SCHOTTKY wird sehr wahrscheinlich durch den p_H -Wert des umgebenden Milieus beeinflusst, ebenso wie umgekehrt die Umwandlung von "ACP" (s. 4.7.) zu kristallinem Apatit während des Reifungsprozesses des Knochens:



mit $u \approx 1$ für "ACP"

Anmerkung:

Die Rolle von H_2O -Molekülen im Gitter sowie deren mögliche intrakristalline Folgeprodukte sind in Glg. (XXXIII) nicht berücksichtigt (vgl. 4.5.). Es ist jedoch zu bemerken, daß man sowohl im stark alkalischen wie auch im neutralen bzw. schwach basischen Bereich, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen, summarisch zum gleichen Defektbildungsmechanismus gelangt (vgl. 4.5., 4.6., 4.12.).

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

1. Das Knochenmineral enthält im Inneren der Apatitkristallite große Mengen an Carbonat- und Natriumionen, deren Einbau nicht ladungsgekoppelt erfolgt; zusätzlich treten Defekte vom Typ SCHOTTKY auf. Die drei Mechanismen stehen zueinander in Antagonismus, da jeweils Leerstellen im OH-Teilgitter geschaffen werden.
2. Unter "normalen" physiologischen Bedingungen wird sich die Zusammensetzung im Kristallinneren nicht verändern, da sie eine Funktion der (langfristig konstanten) Elektrolytkonzentrationen der interstitiellen Flüssigkeit darstellt. Pathologische Prozesse wie Acidose, Alkalose, Natriämie oder auch Karies (s.o.) können jedoch über Remodeling-Prozesse zu einer Änderung im Carbonat- und/oder Alkaliegehalt führen.
3. An der Oberfläche der Kristallite, die etwa 1/5 des gesamten Kristallvolumens ausmacht, können durch Ionenaustausch als Folge kurzfristiger Änderungen der Elektrolytkonzentrationen bzw. des Säure-Base-Gleichgewichts große Mengen an Carbonat mobilisiert bzw. deponiert werden. Zusätzlich kann eine p_H -Absenkung zu Defekten im Ca- und OH-Teilgitter führen (= Mobilisierung von Ca^{2+}). Ist die Konzentration an Kationendefektstellen (durch obige Austauschreaktionen) im Oberflächenbereich groß, so kann eine teilweise Auffüllung durch Na^+ -Ionen erfolgen; diese wird durch p_H -Erhöhung begünstigt. Ein einfacher Ionenaustausch
$$Na^+ \longleftrightarrow Ca^{2+} + OH^- \quad (XXXIV)$$
erfolgt nicht.

Einschränkungen:

Für die Übertragbarkeit der vorliegenden Ergebnisse auf die chemischen Vorgänge am Knochenmineral sowie bei dessen Entstehung sollten folgende Einschränkungen angemerkt werden:

1. Die aktuellen Ionenstärken und -konzentrationen in vivo weichen deutlich von denen der durchgeführten Fällungs- und Ionenaustauschversuche ab.
2. Im Unterschied zur durchgeführten Präzipitationskristallisation handelt es sich bei der Knochenmineralisation um eine Nucleisationskristallisation:
an den N-terminalen Enden der Kollagenfasern (Lys) kommt es unter ATP-Spaltung zunächst zu einer Verknüpfung mit Pyrophosphat:
$$\text{Kollagen-NH}_2 + \text{ATP} \longrightarrow \text{Kollagen-NH-P-P} + \text{AMP (XXXV)}$$

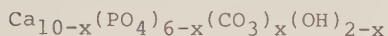
Die gebundenen Pyrophosphatgruppen bilden sodann einen Calciumkomplex, der als Kristallisationskern wirkt (23).
3. Das Kristallwachstum erfolgt eingelagert in ein dichtes Netzwerk aus Kollagenfasern etc., die einesteils als Störfaktor wirken können, zum andern aber auch orientiertes Wachstum induzieren können (60). Organische Komplexanionen wie Proteinate, Citrat oder Oxalat können ebenfalls auf den Keimbildungs- und Wachstumsvorgang einwirken.
4. Auf Grund der extrem hohen spezifischen Oberfläche können zusätzlich Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen; es muß allerdings aus oben genannten Gründen stark bezweifelt werden, daß die "Austauschkapazität" für Na^+ lediglich auf Adsorption zurückzuführen ist, wie dies in medizinischen Standardwerken zum Teil behauptet wird (23).
5. Die tatsächlich für einen Ionenaustausch zugängliche Oberfläche ist vermutlich auf Grund des dichten Kollagenverbandes, der die Kristallite umgibt, geringer als die

aus der Kristallitgröße berechnete. Möglicherweise spielen Diffusionsprozesse durch die Kollagenmatrix eine limitierende Rolle in Bezug auf die Austauschrate.

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des diadochen Fremdioneneinbaus in das Apatitgitter, wobei der Schwerpunkt auf Carbonat- und Alkali-Ionen gelegt wurde, da diese für das Knochenmineral von besonderer Relevanz sind. Es wurde gesondert die Mischkristallbildung im Volumen (durch Fällung aus wässriger Lösung) sowie der Fremdioneneinbau an der Oberfläche (durch Ionenaustausch) behandelt. Dabei zeigte sich, daß für die Untersuchungen neben Thermogravimetrie sowie röntgenographischen und naßchemisch-analytischen Methoden vor allem die IR-Spektroskopie besonders aussagekräftig in Bezug auf die diadochen Einbaumechanismen ist.

Es konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß der Einbau von Carbonat auf Phosphatgitterplätzen erfolgt und nicht ladungsgekoppelt mit einem Alkalieinbau verläuft; dabei entstehen Defekte im Kationen- und Hydroxylionenteilgitter:



Der theoretische Grenzwert von $x = 2.0$ wird jedoch bei weitem nicht erreicht: da durch den Carbonateinbau die Löslichkeit der Apatitstruktur steigt, kommt es ab ca. $x = 1.0$ zur simultanen Präzipitation von Aragonit.

Die Carbonationen besitzen im Apatitgitter keine dreizählige Symmetrieachse.

Natrium läßt sich unabhängig nach



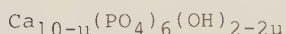
in das Apatitgitter integrieren.

Ein Einbau von Kalium erfolgt nur bei gleichzeitigem Carbonateinbau; hierfür sind jedoch nicht die Ionenladungen, sondern nur sterische Faktoren ausschlaggebend.

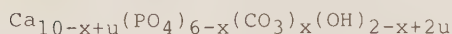
Cäsium wird grundsätzlich nicht eingebaut.

Sowohl der Carbonat- wie der Natriumeinbau bewirken eine deutliche laterale Gitterkontraktion parallel zur hexagonalen Basisebene; die Ursache hierfür liegt im "Zusammenziehen" der Kanäle $\perp(001)$ als Folge der hohen Defektstellenkonzentration in diesem Bereich. Eine Kontraktion in c-Richtung wird durch die relativ dichte Packung der Sauerstoffkomplexanionen verhindert.

Zusätzlich kann es im wässrigen Medium zur Bildung von Defekten vom Typ SCHOTTKY kommen:



Rasche Fällung aus carbonat- und natriumfreier Lösung in der Kälte führte zu schlechtkristallinen Bodenkörpern mit apatitähnlicher Struktur und starken Defekten im Ca- und OH-Teilgitter; längere Kontaktzeit mit der Mutterlauge sowie höhere Temperatur führen zwar zur Verbesserung der Kristallinität, jedoch nur zur unvollständigen Auffüllung der Defekte. Bei starkem Carbonat- (und/oder Natrium-)Einbau tritt jedoch eher eine gegenläufige Besetzung von Defektpositionen auf:



Schlecht getrocknete Proben zeigen eine laterale Gitteraufweitung als Folge einer "Quellung" durch H_2O -Moleküle auf Zwischengitterplätzen längs der Kanäle $\perp(001)$; durch Ausheizen bei 120°C wird dieses Wasser irreversibel entfernt.

Es besteht kein Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Defektbildung und der Menge an strukturell integriertem Wasser. Offenbar würde durch eine nennenswerte Besetzung von Fehlstellen durch H_2O -Moleküle ein kritisches Verhältnis von Sauerstoffliganden zu besetzten Kationenpositionen (O/M) überschritten.

Abnehmender p_H -Wert der Fällungslösung führt in Abwesenheit von Carbonat und Natrium zur Integration von HPO_4^{2-} -Ionen in das Gitter; bei gleichzeitigem Natriumeinbau führt der Protonenüberschuß aus strukturellen Gründen dagegen eher zum Einbau von H_2O -Molekülen auf OH-Gitterplätzen. In beiden Fällen sind jedoch zusätzlich starke O-H...O-P- und P-O...H...O-P-Wechselwirkungen anzunehmen.

Ein isomorpher Ersatz von Phosphat durch Sulfat findet nicht statt. Ein zum Carbonateinbau analoger Mechanismus würde das kritische O/M-Verhältnis überschreiten; eine denkbare Kopplung mit dem Natriumeinbau tritt gleichfalls nicht auf.

Durch Ionenaustausch an "Hydroxylapatit" konnte gezeigt werden, daß Phosphat nur an der Oberfläche gegen Carbonat ausgetauscht werden kann. In Übereinstimmung mit den Fällungsversuchen ist auch hier $x_{\max} < 2.0$. Bei ausreichendem Carbonatangebot ist die maximale Austauschrate unabhängig von der Lösungskonzentration.

Der Austausch ist stark p_H -abhängig: zunehmende Basizität der Lösung führt zu inkongruentem Lösungsverhalten des Apatits; dies führt zu einer Abnahme des Carbonateinbaus, da beide Schritte Konkurrenzvorgänge darstellen. Bei Anwesenheit von Na^+ kann dieses einen Teil der Kationendefektstellen in Oberflächennähe besetzen, wodurch der Carbonateinbau wiederum begünstigt wird.

Im Gegensatz zu Chlorid läßt sich Fluorid zum Teil gegen Hydroxylionen im Gitter austauschen. Der Vorgang beschränkt sich jedoch nur auf die Randpositionen der Kanäle $\perp(001)$. Ein einfacher Austausch basischer Oberflächen-Hydroxylgruppen dürfte keine strenge Diskriminierung von Cl^- gegenüber F^- aufzeigen.

Natrium läßt sich im neutralen Bereich nicht analog obigem Einbaumechanismus gegen Calcium austauschen. In stark alkalischer Lösung (sowie möglicherweise bei starkem Carbonatgehalt des Substrats) kann Na^+ jedoch einen Teil der Kationendefekte auffüllen.

Ein Pb^{2+} -Einbau durch Ionenaustausch ist in gewissem Ausmaß möglich; ein Austausch gegen Ba^{2+} erfolgt dagegen nicht. Präzipitationsversuche zeigten, daß Ca^{2+} im Gitter vollständig durch Pb^{2+} ersetzbar ist, während sich Ba^{2+} nur in sehr geringem Ausmaß integrieren läßt. In beiden Fällen erfolgte bidirektionale Gitteraufweitung sowie starke Defektbildung im Kationen- und Hydroxylionenteilgitter.

Die thermische Zersetzung carbonathaltiger Apatite an Luft erfolgt in mehreren Stufen:

Die Entfernung von adsorbiertem und strukturellem Wasser ist bis ca. 400°C abgeschlossen. Ab $\sim 500^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einer partiellen Abspaltung von CO_2 unter gleichzeitiger interkristalliner Ausscheidung von Calciumoxid. Die verbleibenden Carbonationen arrangieren sich völlig neu im Gitter und nehmen dabei D_3 -Symmetrie innerhalb der Kanäle $\perp (001)$ an. Ab ca. 850°C erfolgt die Abspaltung des restlichen CO_2 -Anteils unter Bildung von Oxi-Hydroxylapatit. Beim Abkühlen kann daraus unter Wasseraufnahme stöchiometrischer HAP (im Phasengemisch mit CaO) entstehen.

Die thermische CO_2 -Abspaltung von oberflächencarbonatisierten Apatiten (Ionenaustausch) erfolgt bereits in einem Bereich von $500 - 600^{\circ}\text{C}$ annähernd vollständig.

Carbonatfreie Defektapatite mit $\text{Ca/P} < 1.67$ bilden beim Erhitzen auf $> 600^{\circ}\text{C}$ ein Phasengemisch aus β -TCP und stöchiometrischem HAP. Eine intermediäre Bildung vom Pyrophosphat erfolgt nicht.

Es konnte gezeigt werden, daß das Knochenmineral neben seiner Funktion für den Calcium- und Phosphathaushalt auch entscheidende Bedeutung für den Natrium- und Carbonatstoffwechsel besitzt. Es muß unterschieden werden zwischen Knochenneubildung (Osteogenese), Umbauprozessen (Remodeling) und Ionenaustausch an der Oberfläche. Der Oberflächenanteil am Volumen beträgt maximal 20%. Durch Ionenaustausch werden kurzfristige Änderungen der Elektrolytkonzentrationen bzw. des Säure-Base-Gleichgewichts kompensiert; pH -Erniedrigung

begünstigt den Carbonateinbau; Natrium läßt sich kurzfristig nur bei ausreichender Kationendefektkonzentration im Oberflächenbereich einbauen; solche Defekte entstehen durch

- 1.) Carbonateinbau und
- 2.) inkongruente Löslichkeit.

Langfristige (u.a. pathologische) Änderungen des interstitiellen Elektrolyt- und Säure-Base-Spiegels können über Umkristallisationsprozesse die Mischkristallzusammensetzung im Volumen der Kristallite verändern.

Die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf die Vorgänge am Knochenmineral ist auf Grund der unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen, Ionenstärken etc. nur bedingt gewährleistet. Primärziel der Versuche war es jedoch, die potentiellen Möglichkeiten des physiologisch relevanten Fremdioneneinbaus in die Apatitstruktur zu klären.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) AMPHLETT, C.B., Topics in Inorganic and General Chemistry, Monograph 2, Robinson, P.L.(ed.), Elsevier Publ. Comp. (1964), 126
- 2) ARENDS, J., JONGEBLOED, W.L., Recl. Trow. Chim. Pays-Bas 100, 3 (1981)
- 3) BACHRA, B.N., TRAUTZ, O.R., SIMON, S.L., Arch. Biochem. Biophys. 103, 124 (1963)
- 4) BACQUET, G., QUANG TRUONG, V., BONEL, G., VIGNOLES, M., J. Solid State Chem. 33, 189, (1980)
- 5) BACQUET, G., QUANG TRUONG, V., VIGNOLES, M., BONEL, G., J. Solid State Chem. 39, 148 (1981)
- 6) BASSETT, H., J. Chem. Soc. 111, 620 (1917)
- 7) BASSETT, C.A.L., Calc. Tiss. Res. 1, 252 (1962)
- 8) BAUER, G.C.H., Acta Physiol. Scand. 31, 334 (1954)
- 9) BAXTER, J.D., BILTZ, R.M., PELLEGRINO, E.D., Yale J. Biol. Med. 38, 456 (1966)
- 10) BERZELIUS, J.J., Lehrbuch der Chemie, Bd. II/2, S. 622 (1826)
- 11) BETTS, F., POSNER, A.S., Mat. Res. Bull. 9, 353 (1974)
- 12) BILTZ, R.M., PELLEGRINO, E.D., Calc. Tiss. Res. 7, 259 (1971)
- 13) BILTZ, R.M., PELLEGRINO, E.D., Clin. Orthop. 129, 279 (1977)
- 14) BLUMENTHAL, N.C., POSNER, A.S., HOLMES, J. M., Mat. Res. Bull. 7, 1181 (1972)
- 15) BLUMENTHAL, N.C., BETTS, F., POSNER, A.S., Calc. Tiss. Res. 18, 81 (1975)
- 16) BLUMENTHAL, N.C., BETTS, F., POSNER, A.S., Calc. Tiss. Res. 23, 245 (1977)
- 17) BLUMENTHAL, N.C., BETTS, F., POSNER, A.S., Calc. Tiss. Int. 33, 111 (1981)
- 18) BOSKEY, A.L., POSNER, A.S., J. Phys. Chem. 77, 2313 (1973)

- 19) BOSKEY, A.L., POSNER, A.S., Mat. Res. Bull. 9, 907 (1974)
- 20) BROWN, W.E., SMITH, J.P., LEER, J.R., FRAZIER, A.W., Nature 196, 1048 (1962)
- 21) BROWN, W.E., SCHROEDER, L.W., FERRIS, J.S., J. Phys. Chem. 83, No. 11, 1385 (1979)
- 22) BUCHANAN, D.L., NAKAO, A., Arch. Biochem. Biophys. 77, 168 (1958)
- 23) BUDECKE, E., Grundriß der Biochemie, Verl. De Gruyter, Berlin, N.Y., 5.Aufl. (1977), 278
- 24) BUNTE, M., STRUNZ, V., GROSS, U.M., BRÖMER, H., DEUTSCHER, K., Dtsch. Zahnärztl. Z. 32, 825 (1977)
- 25) CANT, N.W., BETT, J.A.S., WILSON, G.R., HALL, W.K., Spectrochim. Acta 27A, 425 (1971)
- 26) CHEN, P.S., TORIBARA, T.Y., Analyt. Chem. 28, 1756 (1956)
- 27) CHICKERUR, N.S., TUNG, M.S., BROWN, W.E., Calc. Tiss. Int. 32, 55 (1980)
- 28) DALLEMAGNE, M.J., WINAND, L., HERMAN, H., FABRY, C., Bull. Acad. Roy. Med. Belg. VII. 1, 749 (1961)
- 29) DeJONG, W.F., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 45, 445 (1926)
- 30) DENK, G., BOPPEL, B., Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 185 (1961)
- 31) DENK, G., CHRISTENSEN, H., Ann. 653, 18 (1962)
- 32) DESPOTOVIC, R., FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N., FÜREDI-MILHOFFER, H., Calc. Tiss. Res. 18, 13 (1975)
- 33) DEUTSCHE PATENT-OFFENLEGUNGSSCHRIFT Nr. 3305572 A1 (1984)
- 34) DEUTSCHE PATENT-OFFENLEGUNGSSCHRIFT Nr. 3339232 A1 (1984)
- 35) DIBDIN, H.G., Arch. Oral. Biol. 17, 433 (1972)
- 36) DITTE, A., Ann. Chim. Phys. 8, 502 (1886)
- 37) DOI, Y., AOBA, T., MORIWAKI, Y., OKAZAKI, M., TAKAHASHI, J., J. Dent. Res. 59, 1473 (1980)

- 38) DRIESSENS, F.C.M., van DIJK, J.W.E., ABORGGREVEN,
J.M.P.M., Calc. Tiss. Res. 26, 127 (1978)
- 39) DRIESSENS, F.C.M., Bull. Soc. Chim. Belg. 89, 663
(1980)
- 40) DRIESSENS F.C.M., in: Monographs in Oral Sciene, Vol.
10, Ed.: E.M. Myers, Philadelphia, Pa., (1982)
- 41) EANES, E.D., GILLESSEN, I.H., POSNER, A.S., Nature 208,
365-67 (1965)
- 42) EANES, E.D., POSNER, A.S., Mat. Res. Bull. 5, 377
(1970)
- 43) EANES, E.D., MEYER, J.L., Calc. Tiss. Res. 23, 259
(1977)
- 44) ELLIOTT, J.C., Clin. Orthop. 93, 313 (1973)
- 45) FEATHERSTONE, J.D.B. NELSON, D.G.A., McLEAN, J.D.,
Caries Res. 15, 278 (1981)
- 46) FISCHER, G.R., BARDHAN, P., GEIGER, J.E., J. Mat. Sci.
Lett. 2, 577 (1983)
- 47) FRANCK, H.H., BREDIG, M.A., FRANK, R., Z. Anorg. Allg.
Chem. 230, 1 (1936)
- 48) FRANCK, H.H., BREDIG, M.A., KANERT, E., Z. Anorg. Allg.
Chem. 237, 49 (1938)
- 49) FRANCOIS, C., Bull. Soc. Chim. Biol. 40, 1341 (1958)
- 50) FREUND, F., KNOBEL, R.M., J. Chem. Soc. (Daltons
Trans.) 1136 (1936)
- 51) GASSMANN, Th., Z. Physiol. Chem. 201, 284 (1931)
- 52) GEE, A., DIETZ, V.R., J.A.C.S. 77, 2961 (1955)
- 53) GREENFIELD, D.J., EANES, E.D., Calc. Tiss. Res. 9, 152
(1972)
- 54) GRUNER, J.W., McCONNELL, D., ARMSTRONG, W.D., J. Biol.
Chem. 121, 771 (1937)
- 55) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 56th ed., CRC Press
(1975 - 1976)
- 56) HARRISON, H.E., J. Biol. Chem. 120, 457 (1937)
- 57) HARTH, R., Diss. Univ. München (1961)
- 58) HAÜY, Trait'e de Mineralogie 1, 497 (1822)

- 59) HAYEK, E., MÜLLNER, F., KOLLER, K., Mh. Chem. 82/6, 959 (1951)
- 60) HAYEK, E., Klin. Wochenschr. 45, 857 (1967)
- 61) HENCH, L.L., PASCHALL, H.A., J. Biomed. Mater. Res. Symposium 4, 25-42 (1973)
- 62) HENDRICKS, S.B., HILL, W.L., JACOB, K.D., JEFFERSON, M.E., Ind. Eng. Chem. 23, 1413 (1931)
- 63) HENDRICKS, S.B., HILL, W.M., Science 96, 255 (1942)
- 64) HENDRICKS, S.B., HILL, W.L., Proc. nat. Acad. Sci. USA 36, 731 (1950)
- 65) HESSE, A., KLINGER, G., SCHMIDT, M., SCHINDHELM, C., BERG, W., Stomatologie d. DDR 26, 505 (1976)
- 66) HOLLEMAN-WIBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Verl. De Gruyter, Berlin, N.Y., 81.-90. Aufl. (1976), 450
- 67) ITO, J., Am Mineralog. 53, 890 (1968)
- 68) JORIS, S.J., AMBERG, C.H., J. Phys. Chem. 75, 3172 (1971)
- 69) KLEMENT, R., TRÖMEL, G., Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem. 213, 263 (1932)
- 70) KLEMENT, R., Ber. 69, 2232, (1936)
- 71) KLEMENT, R., Naturwissensch. 27, 57 (1939)
- 72) KLEMENT, R., DIHN, P., Naturwiss. 29, 301 (1941)
- 73) KLEMENT, R., Vortrag z. Analyt. u. Radiochem. Koll. d. Inst. f. Strahlenschutz d. GSF, Neuherberg (1968)
- 74) KÜHL, G., NEBERGALL, W., Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 313 (1963)
- 75) LABARTHE, J.C., BONEL, G., MONTEL, G., Ann. Chim. 289, (1973)
- 76) LEGEROS, R.Z., THESIS, Ph.D., N.Y. Univ. (1967)
- 77) LEGEROS, Z., TRAUTZ, O., LEGEROS, P., KLEIN, E., Bull. Soc. Chim. France, 1712 (1968)
- 78) LEGEROS, R.Z., LEGEROS, J.P., TRAUTZ, O.R., SHIRRA, W.P., Adv. X-Ray Anal. 14, 57 (1971)

- 79) LEGEROS, R.Z., BONEL, G., LEGEROS, R., Calc. Tiss. Res. 26, 111 (1978)
- 80) LERCH, P., VUILLEUMIER, C., Chimia 18, 20 (1964)
- 81) LERCH, P., VUILLEUMIER C., in: H. Fleisch, H.J.J. Blackwood, M. Owen (eds.): Third European Symposium on Calc. Tiss., Heidelberg, Springer-Verlag, 132 (1966)
- 82) McCONNELL, D., Am. Mineralog. 25, 157 (1940)
- 83) McCONNELL, D., Biochim. Biophys. Acta 17, 450 (1955)
- 84) MERKER, L., WONDRA TSCHKE, H., Z. Kristallogr. 109, 110 (1957)
- 85) MEYER, J.L., Calc. Tiss. Res. 27, 153 (1979)
- 86) MILLER, F.A., WILKINS, C. H., Anal. Chem. 24, 1262 (1952)
- 87) MOONEY, R.W., AIA, M.A., Chem. Rev. 61, 433 (1961)
- 88) MOORE, R.E., EITEL, W., Die Naturwissenschaften 8, Jg. 44, 259 (1957)
- 89) MÜNZENBERG, K.J., GEBHARDT, M., Dt. Med. Wochenschr. 94, 1325 (1969)
- 90) MÜNZENBERG, K.J., GEBHARDT, M., Clin. Orthop. 90, 271 (1973)
- 91) NELSON, D.G.A., J. Dent. Res. 60, 1621 (1981)
- 92) NELSON, D.G.A., FEATHERSON, J.D.B., Calc. Tiss. Int. 34, 69 (1982)
- 93) NEUMANN, W.F., NEUMANN, M.W., Chem. Revs. 53, 1 (1953)
- 94) NEUMANN, W.F., MULRYAN, B.J., Calc. tiss. Res. 1, 94 (1967)
- 95) NEWSELY, H., Mh. Chem. 91, 1020 (1960)
- 96) NEWSELY, H., Fortschr. Chem. Forsch. 5, Heft 4, 688 (1966)
- 97) NEWSELY, H., Dtsch. Zahnärztl. Z. 34, 650 (1979)
- 98) OKAZAKI, M., MORIWAKI, Y., AOBA, T., DOI, Y., TAKAHASHI, J., Caries Res. 15, 477 (1981)

- 99) OKAZAKI, M., MORIWAKI, Y., AOBA, T., DOI, Y.,
TAKAHASHI, J., KIMURA, H., Caries Res. 16, 308
(1982)
- 100) OSBORN, J.F., WEISS, Th., Schweiz. Mschr. Zahnheilk.
88, 1166 (1978)
- 101) OSBORN, J.F., Rev. Mens. Suisse Odontostomatol. 89,
1138 (1979)
- 102) PAULIK, F., ERÖSS, K., PAULIK, J., FARKAS, T.,
VIZKELETY, T., Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.
350, 418 (1969)
- 103) PAULING, L., Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., (1964), S. 475
- 104) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., Medicine 44, 397 (1965)
- 105) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., Nature 219, 1261 (1968)
- 106) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., Calc. Tiss. Res. 6, 168
(1970)
- 107) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., Calc. Tiss. Res. 10, 128
(1972)
- 108) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., LETTERI, J.M., Clin. Sci.
Mol. Med. 53, 307 (1977)
- 109) PELLEGRINO, E.D., BILTZ, R.M., Calc. Tiss. Int. 29, 177
(1979)
- 110) POSNER, A.S., DUYCKAERTS, G., Experientia 10, 424
(1954)
- 111) POSNER, A.S., FABRY, C., DALLEMAGNE, M.J., Biochim.
Biophys. Acta 15, 304 (1954)
- 112) POSNER, A.S., PERLOFF, A., J.Res. Natl. Bur. Std.,
A 58, 279 (1957)
- 113) POSNER, A.S., Physiol. Rev. 49, 760 (1969)
- 114) POSNER, A.S., Betts, F., Accounts Chem. Res. 8, 273
(1975)
- 115) ROMO, L.A., JACS 76, 3924 (1954)
- 116) ROTHWELL, W.P., WAUGH, J.S., YESINOWSKI, J.P., J.A.C.S.
102, 2637 (1980)
- 117) SANTOS, M., GONZALES-DIAS, P.F., Calc. Tiss. Int. 31,
93 (1980)

- 118) SCHEELE, C. W., Handschr. 39, 82 (1771), in: C.W. Oseen
(K. Svenska Vetenskapsakademien), Almquist u.
Wiksell's Boktryckeri Aktiebolag, Uppsala (1942)
- 119) SCHEICHER, H., MÄNNER, K., STRUNZ, V., GROSS, U.,
Dtsch. Zahnärztl. Z. 36, 493 (1981)
- 120) SCHLEEDE, A., SCHMIDT, W., KINDT, H., Z. Elektrochem.
38, 638 (1932)
- 121) SCHROEDER, I.W., MATHEW, M., J. Solid State Chem. 26,
383 (1978)
- 122) SEXTL, G., Instit. f. Anorg. Chem., LMU München,
persönl. Mitteilung
- 123) SIMPSON, D.R., Am. Mineralog. 49, 363 (1964)
- 124) SIMPSON, D.R., Am. Mineralog. 53, 433 (1968)
- 125) SIMPSON, D.R., Clin. Orthop. 86, 260 (1972)
- 126) SPENCER, M. GRYPAS, M.; J. Chromat 166, 423 (1978)
- 127) SUTRA, G., J. Chim. Phys. 43, 189 (1946)
- 128) TAYLOR, T.G.Experientia 16, 109 (1960)
- 129) TAYLOR, T.G., KIRKLEY, J., Calc. Tiss. Res. 1, 33
(1967)
- 130) TERMINE, J.D., LUNDI, D.R., Calc. Tiss. Res. 13, 73
(1973)
- 131) TERMINE, J.D., POSNER, A.S., Science 153, 1523 (1967)
- 132) TERMINE, J.D., POSNER, A.S., Calc. Tiss. Res. 1, 8
(1967)
- 133) TOCHON-DANGUY, H.J., GEOFFROY, M., BAUD, C.A., Arch.
oral. Biol. 25, 357 (1980)
- 134) TRÖMEL, G., MÖLLER, H., Z. Anorg. Allg. Chem. 206, 227
(1932)
- 135) TRÖMEL, G., MÖLLER, H., Z. Anorg. Allg. Chem. 206, 237
(1932)
- 136) TROMBE, J.C., BONEL, G., MONTEL, G., Bull. Soc. Chim.
France 1708 (1968)
- 137) TROMBE, J.C., MONTEL, G., J. Inorg. Nucl. Chem. 40 (1),
15 (1978)
- 138) TRY, K, Scand. J. Urol. Nephrol. 15, 263 (1981)

- 139) VATASSERY, G.T., ARMSTRONG, W.D., SINGER, L., Calc.
Tiss. Res. 5, 183 (1970)
- 140) VATASSERY, G.T., ARMSTRONG, W.D., SINGER, L., Calc.
Tiss. Res. 10, 91 (1972)
- 141) WERNER, A.G., Bergmänn. J. 1, 76 (1788)
- 142) ZAPANTA-LEGEROS, R., Nature 206, 403 (1965)
- 143) ZIMMERMANN, M., VGB-Mitteil. 83/84, 161 (1941)

7. ANHANG

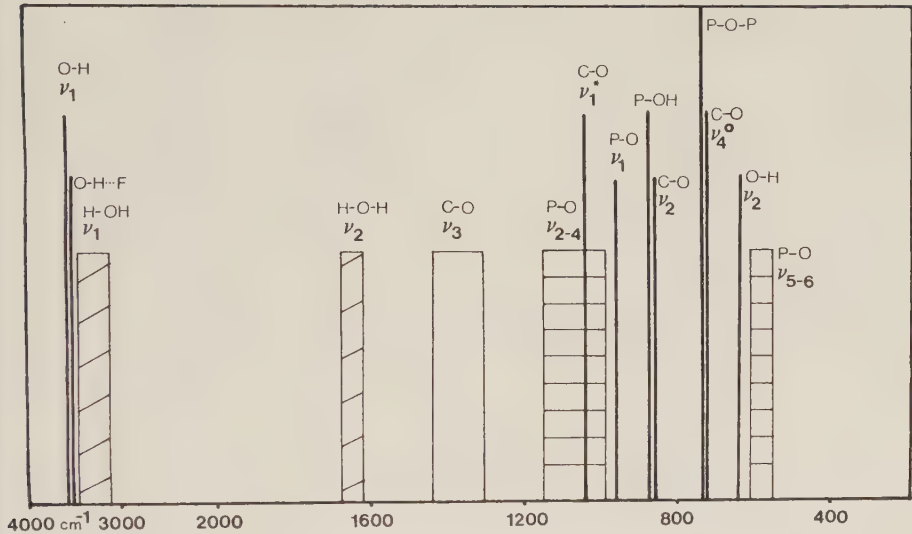


Abbildung A 1 :

Schwingungsmoden relevanter Ionen im Apatit- und Calcitgitter
(9,25,50,68,86,102)

- * : tritt nicht bei D_3 -Symmetrie auf
- ° : tritt nur bei D_3 -Symmetrie auf

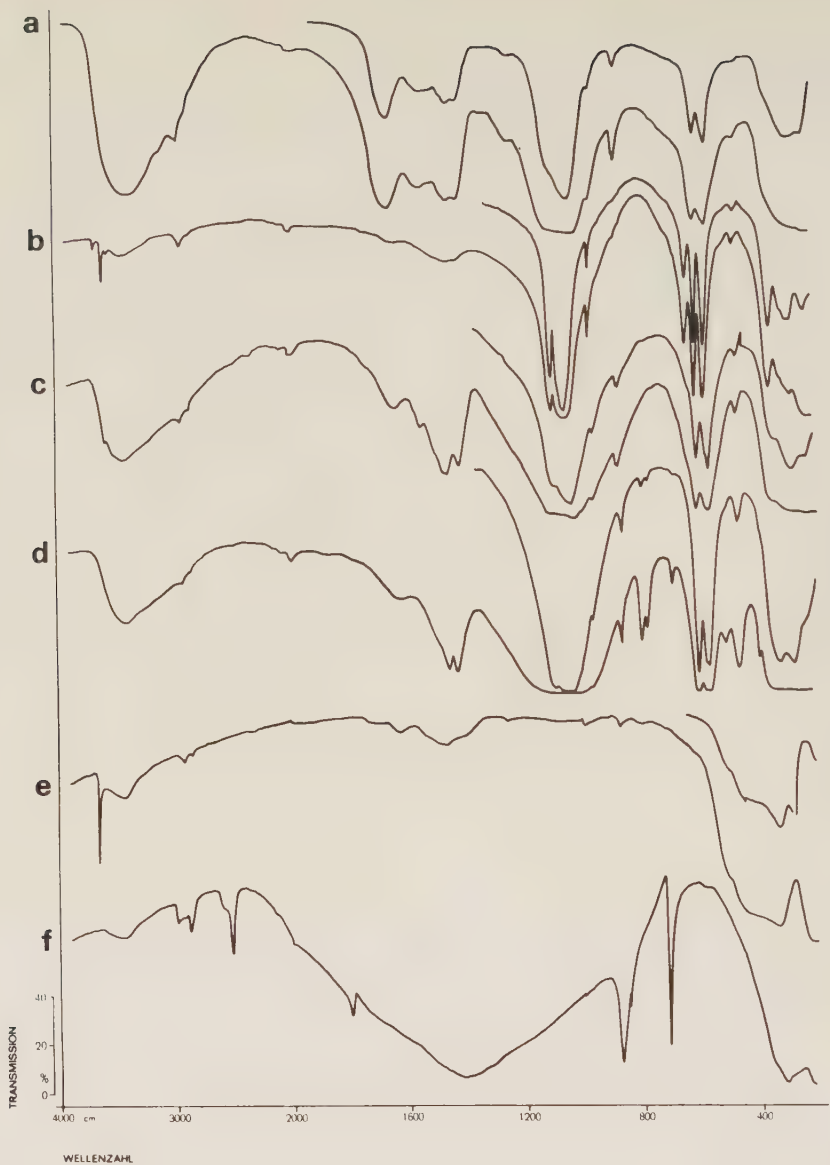


Abbildung A 2 :

IR-Spektren von verwendeten Modellsubstanzen

a) unbehandelter Rinderknochen (V1) - b) ibid., bei 1000°C ge-
glüht (V3) - c) Zahnschmelz, hum. (V4) - d) carbonathaltiges
Apatitmineral (V6) - e) CaO aus Calcit (V7) - f) Calcit (S7)

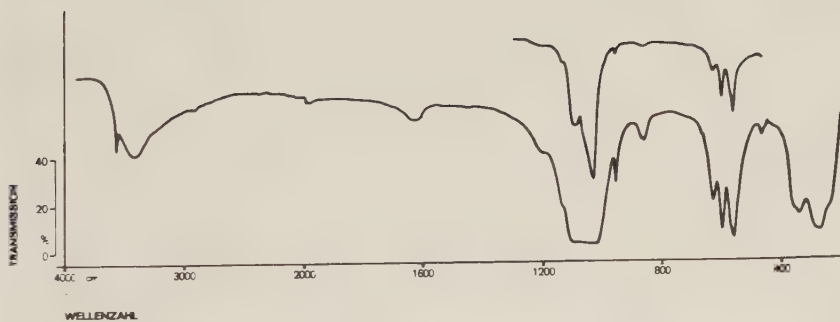


Abbildung A 3 :

IR-Spektrum des verwendeten "Hydroxylapatits" (S11)

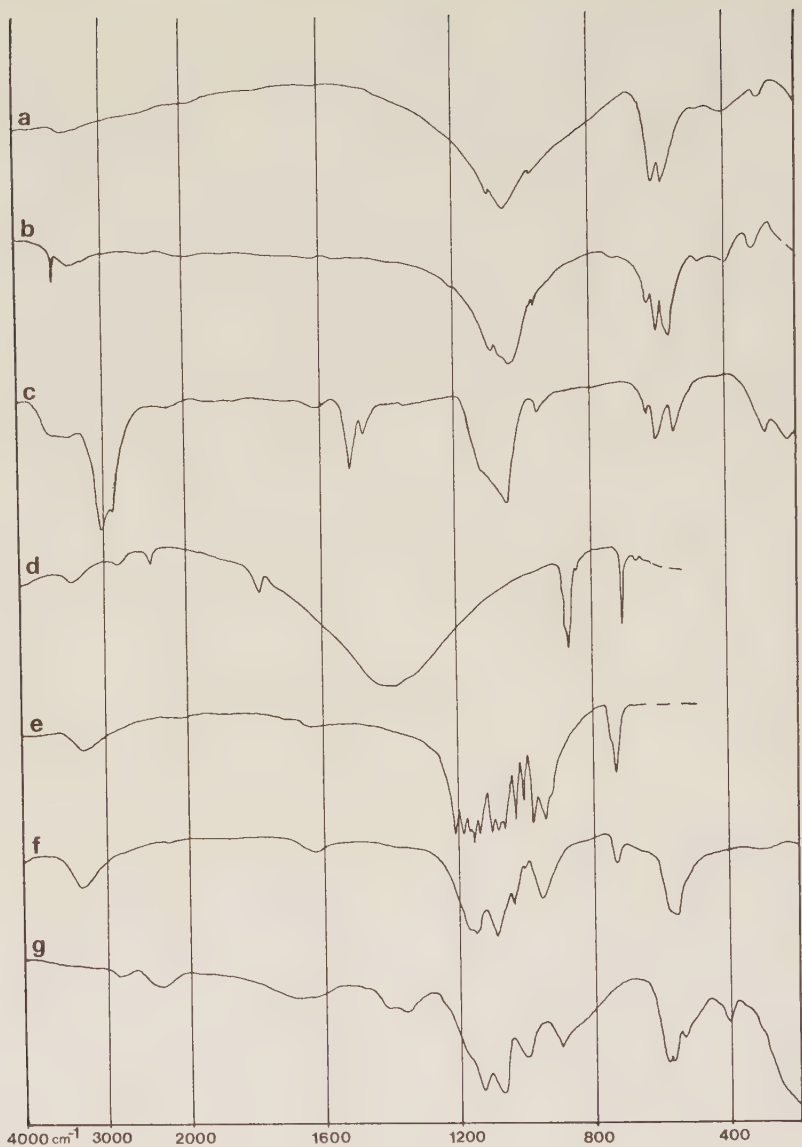


Abbildung A 4 :

IR-Spektren verschiedener Calciumphosphate und -carbonate
aus : DMS (IR,Raman,Mikrowellen),Verlag Chemie (Weinheim)

a) Fluorapatit - b) Hydroxylapatit - c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - d) CaCO_3
- e) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - f) $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - g) CaHPO_4

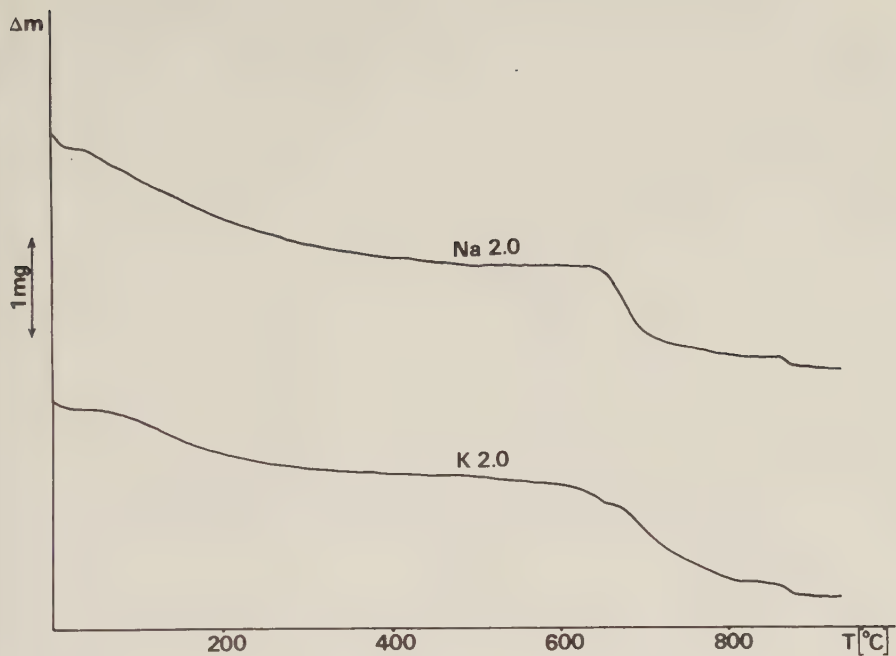


Abbildung A 5 :

Thermogravimetrische Kurven von carbonathaltigen, gefällten
Apatiten

(Aufheizrate : $0.5^{\circ}/\text{min}$)

Einwaage : 20.0 mg)

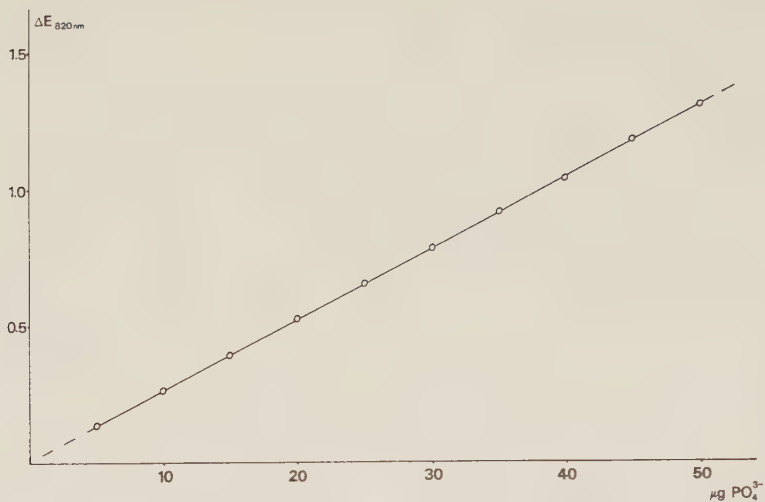


Abbildung A 6 :

Eichkurve für die photometrische Phosphatbestimmung

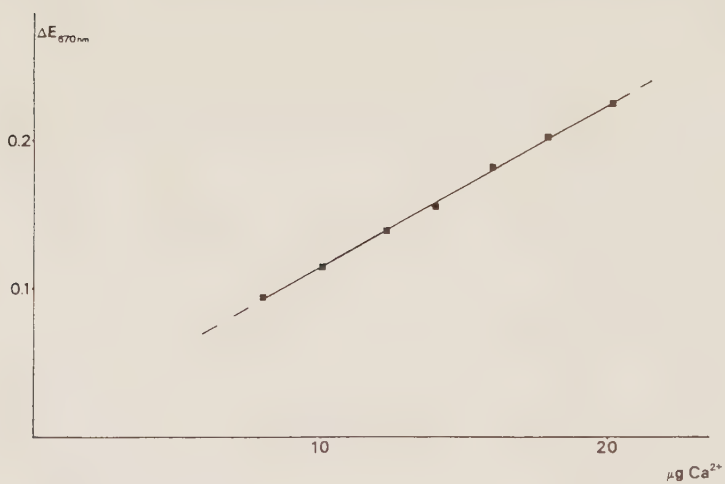


Abbildung A 7 :

Eichkurve für die photometrische Calciumbestimmung

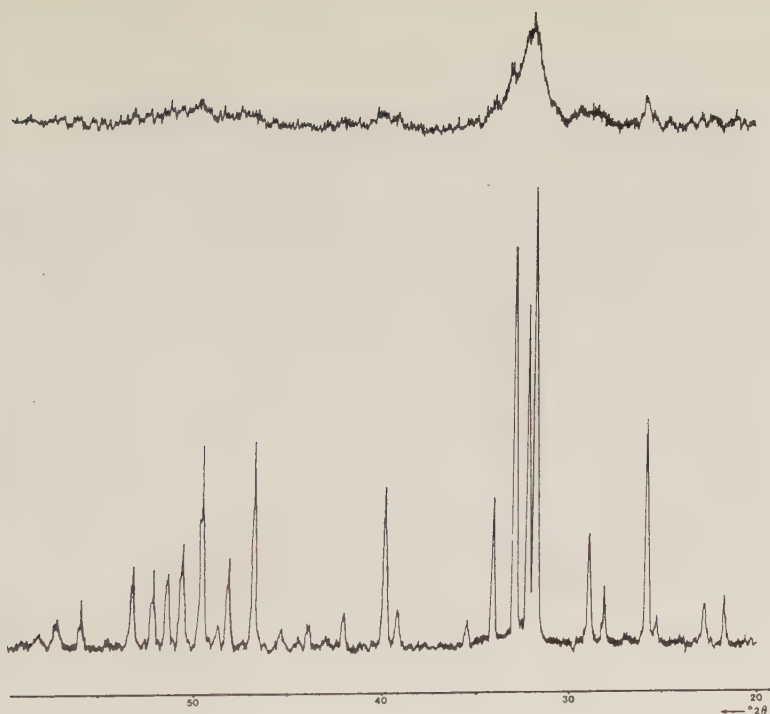


Abbildung A 8 :

Röntgendiffraktogramme von a) unbehandeltem Rinderknochen (V1)
 - b) ibid., bei 1000°C 24h an Luft geblüht (V3)

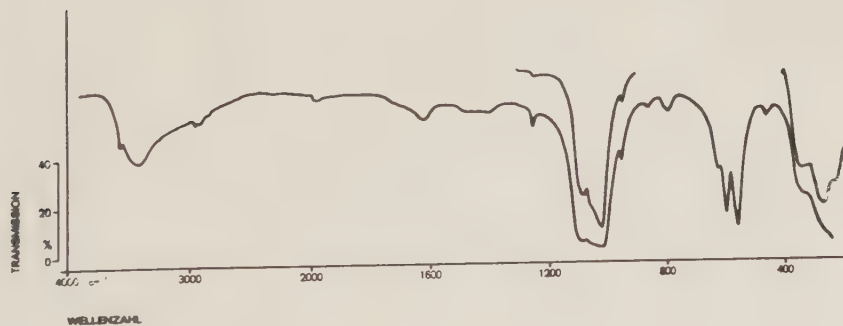
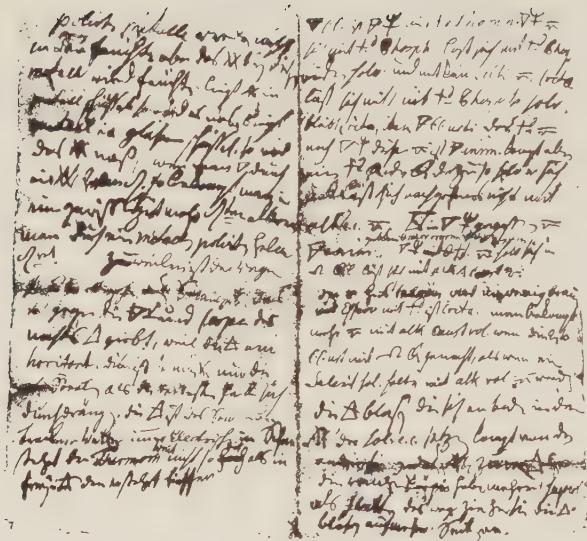


Abbildung A 9 :

IR-Spektrum eines gefällten, carbonatfreien, an Luft bei Raumtemperatur getrockneten Apatits ($K^{+0.0}$)



39:1

39:2

terra cornus cervi ist terra calcis mit acidum phosphori. aqua calcis präcipitirt sich mit acidum phosphori. läßt sich mit acidum phosphori wieder solbiren und mit keinem alkali präcipitiren. creta läßt sich nicht mit acidum phosphori solbiren. bleibt creta. item terra cornus cervi usti. das acidum präcipitirt noch aqua calcis. dieser präcipitat ist terra animalis. kompt aber ein acidum nitri ober vitrioli dazu, so solbirt es sich und läßt sich nachgehens nicht mit alkali [ober] cornu cervi präcipitiren. urina in aqua calcis gegossen präcipitirt terra animalis. giebt kein sal microcosmicum aber sal alkali fixum. aqua calcis mit salp-säure präcipitirt, solbirt sich in spiritu vitrioli. läßt sich mit alkali volatile causticum präcipitiren.

der präcipitat heiß calcinirt wird ein wenig braun und effervescent mit acida. ist creta. man bekompt mehr präcipitat mit alkali causticum volatile, wenn die extractio cornus cervi usti, mit spiritu vitrioli gemacht, als wenn eine selenit-solution solte mit alkali volatile präcipitirt werden. die luft-blasen, die sich am boden in dem glase des solbirtten cornu cervi setzen, kompt von der anziehung des glases zum luft her. die rauhen körper haben mehrere superficies als flatten. des wegen ziehen sie die luftblasen auf mehreren seiten an.

Abbildung A 10 :

Originalhandschrift von SCHEELLE über die Natur des Knochen-minerals (118) - Lichtdruck und Ausdeutung

Tabelle A 1 :

Liste der verwendeten Stoffe

Verbindung	Molgew.	Art.Nr.	Contam.(%)	Bez.
Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235.86	M 1182		S1
Bariumchlorid-dihydrat $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244.28	M 1719	0.05 Sr	S2
Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261.35	M 1729	0.05 Sr	S3
Bleiacetat-trihydrat $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379.34	M 7375		S4
Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.21	M 7398		S5
Cäsiumhydroxid CsOH	149.91	A 16565		S6
Calciumcarbonat Calcit, CaCO_3	100.09	M 2066	0.1 Sr 0.2 Na	S7
Calciumfluorid CaF_2	78.08	M 2840	"rein"	S8
Calciumnitrat-tetrahydrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236.15	M 2121	0.02 Mg 0.02 Na	S9
Calciumhydrogenphosphat CaHPO_4	136.06	B 0080		S10
Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1004.62	B 1047		S11
Kaliumbromid KBr	119.01	M 4905	0.02 Na 0.1 Cl	S12
Kaliumcarbonat K_2CO_3	138.21	M 4928	0.02 Na	S13
Kaliumchlorid KCl	74.56	M 4936	0.02 Na	S14
Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4	136.09	M 4873	0.05 Na	S15

Verbindung	Molgew.	Art.Nr.	Contam.(%)	Bez.
Kaliumhydroxid KOH	56.11	M 5033	0.5 Na	S16
Kaliumsulfat K ₂ SO ₄	174.27	M 5152		S17
L(+)-Ascorbinsäure C ₆ H ₈ O ₆	176.13	M 127		S18
Lithiumhydroxid LiOH	23.95	M 5691	< 2 Li ₂ CO ₃	S19
Magnesiumchloridhexa- hydrat, MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.30	M 5833		S20
Natriumcarbonat Na ₂ CO ₃	105.99	M 6392E	0.01 K	S21
Natriumchlorid NaCl	58.44	M 6404E	0.01 K	S22
Natriumfluorid NaF	41.99	M 6449		S23
Natriumhydroxid NaOH	40.00	M 6495	< 1 Na ₂ CO ₃	S24
Natriumsulfat Na ₂ SO ₄	142.04	M 6649		S25
Orthophosphorsäure (85%), H ₃ PO ₄	98.00	M 573	0.05 Na	S26
Schwefelsäure (95-97%), H ₂ SO ₄	98.08	M 731		S27
Salzsäure (rauchend) HCl	36.46	M 317		S28
1,2,5,8-Tetraoxoanthra- chinon, C ₁₄ H ₈ O ₆	272.22	M 8126		S29
Trikaliumphosphathepta- hydrat, K ₃ PO ₄ · 7H ₂ O	338.38	M 5103	0.1 Na	S30
Trinatriumphosphatdode- kahydrat, Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	380.12	M 6578		S31
A : Alfa B : Baker M : Merck				

Tabelle A 2 :

Verwendete Lösungsmittel und sonstige Hilfsstoffe

Stoff	Art.Nr.	Bemerkungen	Bez.
Aceton	MS-822-251		S32
n-Dekan	MS-806-910	$\rho=0.73$ z.Synth.	S33
Isopropanol	MS-818-766	z.Synth.	S34
n-Oktan	MS-806-910	$\rho=0.70$ z.Synth.	S35
Petroläther (40-60°C-Fr.)	M 1772		S36
0.1N Na-EDTA- III-Lösung	M 8431		S37
Pufferlösung p_H 4.00	M 9435	Citrat/HCl	S38
Pufferlösung p_H 7.00	M 9439	Phosphat	S39
Pufferlösung p_H 11.00	M 9462	Borsäure/ KCl/NaOH	S40
Ionenaustauscher I, st. saurer Kat- ionenaustauscher	M 4765	ca. 4.5 mval/g 45-55% H_2O	S41
M : Merck MS : Merck-Schuchard			

Tabelle A 3 :

Verwendete Maßlösungen

Lösung	hergestellt aus	Bezeichnung
0.1 M Na_3PO_4	S 31	L 1
0.1 N NaOH	Titrisol	L 2
0.1 M Na_2SO_4	S 25	L 3
1 M Na_2CO_3	S 21	L 4
0.1 M Na_2CO_3	S 21	L 5
0.01 M Na_2CO_3	S 21	L 6
1 M NaF	S 23	L 7
1 M NaCl	S 22	L 8
0.2 M NaH_2PO_4		L 9
0.1 M K_3PO_4	S 30	L 10
0.1 N KOH	Titrisol	L 11
0.1 M K_2CO_3	S 13	L 12
0.1 M K_2SO_4	S 17	L 13
0.2 N CsOH	S 6	L 14
0.1 M Cs_3PO_4	S 6 + L 24 (stöch.)	L 15
0.1 M Cs_2CO_3	L 14 + CO_2	L 16
0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	S 9	L 17
0.5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	S 5	L 18
1 M $\text{Pb}(\text{OAc})_2$	S 4	L 19
0.5 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	S 3	L 20
1 M BaCl_2	S 2	L 21

Lösung	hergestellt aus	Bezeichnung
1 M MgCl_2	S 20	L 22
1 M LiOH	S 19	L 23
0.1 M H_3PO_4	S 26	L 24
1 N HCl	Titrisol	L 25
5 N HCl	S 28	L 26
6 N H_2SO_4	S 27	L 27
1 N KOH	S 16	L 28
1 N NaOH	S 24	L 29

Tabelle A 3a :

Sonstige Lösungen

Lösung	hergestellt aus	Bezeichnung
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (2.5%)	S 1	L 30
Ascorbinsäure (10%)	S 18	L 31
Na_2SO_4 (gesätt.)	S 25	L 32
K_2SO_4 (gesätt.)	S 17	L 33
Na_2SO_4 (1%)	S 25	L 34
1,2,5,8-Tetraoxo-anthrachinon (0.05%)	S 29 ¹⁾	L 35
1) : in 0.1%iger Na_2CO_3 -Lösung (S21)		

Tabelle A 4 :

d-Wertsätze von Phasen, die nicht zugeordnet werden konnten

CAP-R96 (800°C, 24h)		Ba0.4 (700°C, 20h)	
d (pm)	I _{rel}	d (pm)	I _{rel}
384.0	100	475.1	60
327.3	40	405.9	35
300.0	100	301.4	100
290.1	80	293.8	20
257.4	20	270.4	35
253.3	15	263.5	15
250.2	15		
233.8	20		
230.9	15		
179.9	25		

Tabelle A 5 :

Gitterkonstanten kristalliner biologischer oder mineralogischer Apatite

Probe	a ₀ (pm)	c ₀ (pm)
V ₂ Knochen (Rind, 500°C)	939.6	690.5
V ₃ Knochen (Rind, 1000°C)	941.4	689.5
V ₄ Zahnschmelz (hum.)	944.3	686.8
V ₅ Zahnschmelz (Elefant)	948.0	-----
V ₆ Dahllit (od. Francolith)	934.8	685.9
Knochen (Rind, bei 1600°C aufgeschmolzen *)	938.8	690.1
* : zusätzlich $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$		

Tabelle A 6 :

d-Wert-sätze (ASTM-Kartei)

9-348

d	2.91	2.62	3.88	12.31	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$					
I/I ₁	100	50	40	3	ALPHA CALCIUM ORTHO PHOSPHATE					
Rad. CuK α_1 λ 1.5406 Filter Dia. 114.6mm Cut off 50° I/I ₁ PHOTOMETER (GUINIER CAMERA) Ref. DEWILFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. ORTHORHOMBIC* S.G. C_{2v} a 15.22 b 80.71 c 9.109 A C α β γ Z 16 D ₂ 2.87 Ref. IBID.					12.31	3	110	3.25	7	212
Ea $n\alpha\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign 2V D 2.814 mp 1720°C Color Ref. MACKAY (SEE BELOW)					7.31	25	111	3.23	3	421
* STATED TO BE MONOCLINIC PSEUDORHOMBIC BY MACKAY, ACTA CRYST. 5 743 (1953) SAMPLE OBTAINED BY HEATING β -PHASE AT 1400°C.					6.82	3	021	3.15	3	260
REPLACES 3-0681, 6-0200					6.29	9	130	3.12	3	242
					6.12	3	220	3.07	3	440
					5.89	9	201	3.05	3	332
					5.18	11	131,040	3.01	20	510
					4.55	3	002	2.947	20	113
					4.33	3	311	2.919	35	402,023
					4.28	1	240,112	2.905	100	441,170
					4.17	1	022	2.860	30	511
					4.00	20	150	2.816	1	209,422
					3.91	40	202	2.786	11	530
					3.88	40	241	2.767	3	171
					3.81	7	400	2.734	<1	133
					3.73	3	331	2.720	<1	223
					3.69	40	132	2.685	3	531
					3.66	17	151,222	2.621	50	043,352
					3.51	3	401	2.590	30	080
					3.45	5	060	PLUS ADDITIONAL LINES		

9-169

d	2.89	2.41	3.21	8.15	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$					
I/I ₁	100	85	55	11	BETA CALCIUM ORTHO PHOSPHATE (WHITLOCKITE)					
Rad. CuK α_1 λ 1.5406 Filter Dia. 114.6mm Cut off 50° I/I ₁ PHOTOMETER Ref. DEWILFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. HEXAGONAL S.G. C_{2v} - $R\bar{3}c$ a 10.42 b c 37.28 A C α β γ Z 21 D ₂ 3.07 Ref. IBID. SPACE GROUP AND Z FROM ISOMORPHOUS WHITLOCKITE					8.15	11	102	2.609	65	220
Ea $n\alpha\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign 2V D mp Color Ref. SAMPLE OBTAINED BY HEATING COMMERCIAL SAMPLE					6.49	15	104	2.562	5	1.0-14
REPLACES 1-0411, 3-0690, 3-0713					6.22	5	006	2.559	7	223
					5.21	20	110	2.520	11	2.1-10
					4.80	1	113	2.499	5	211
					4.39	7	202	2.407	9	2.1-11,225
					4.15	3	108	2.375	5	215
					4.06	15	204	2.363	9	1.0-16
					4.00	3	116	2.249	3	1.1-15
					3.45	25	1.0-10	2.241	1	402
					3.40	3	211	2.195	13	406
					3.36	9	212	2.165	11	3.0-12
					3.25	7	119,208	2.103	3	2.1-14
					3.21	55	214	2.076	7	2.0-16*
					3.11	1	0.0.12,215	2.068	3	321
					3.01	15	300	2.061	5	322
					2.980	100	2.0.10,215	2.033	9	408
					2.757	20	218	2.023	5	324
					2.710	9	306	2.017	3	3.1-11
					2.674	7	1.1-12	SEE FOLLOWING CARD		

23-871

23-870

d	2.82	2.96	3.09	4.51	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ (γ form)					
I/I ₁	100	80	70	15	Calcium Phosphate					
Rad. CuK α_1 λ 1.5418 Filter Dia. 114.6mm Cut off 50° I/I ₁ Ref. SKINNER, NAT. RES. BULL., 5 437-47 (1970)					d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
Sys. $\alpha\alpha$ β γ S.G. A C Ds a b c Z Ref. $\alpha\alpha\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign					4.51	15	1.793	15		
Ea $n\alpha\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign 2V D mp Color Ref. Synthesized by heating CaHPO_4 in air at 360°C for 229 days. Lines due to nonelite, CaHPO_4 , omitted. 0 assigned because all peaks are broad. (Ed.)					3.24	50	1.671	20		
					3.15	5	1.628	10		
					3.09	70	1.556	15		
					2.956	80				
					2.821	100				
					2.677	5				
					2.648	5				
					2.590	25				
					2.437	20				
					2.290	15				
					2.251	5				
					2.229	5				
					2.115	20				
					2.056	25				
					2.031	25				
					1.988	20				
					1.975	15				
					1.842	10				

25-1137A

25-1138

3.00 3.05 2.76 6.06					Ca ₄ O(PO ₃) ₂					4CaO·P ₂ O ₅					★								
I I ₁					100 80 50 4					Calcium Oxide Phosphate													
Rad		λ		Filter		Dia		I I cor.		d Å		I I ₁		hkl		d Å		I I ₁		hkl			
Cut off										2.314		12		232		1.963		3		134			
Ref										2.292		12		232		1.948		19		134, 204			
										2.268		5		150		1.934		6		251			
										2.237		7		311		1.922		4		214			
Sys.				S G						2.207		12		151		1.908		20		053			
a ₀				c ₀		A		f		2.204		9		151, 024		1.881		6		161			
a				β		γ		Z		2.175		9		043		1.869		11		015, 313			
Ref.										2.137		5		052		1.865		15		303, 332			
										2.130		6		321		1.846		8		153			
a ₀		n w β		xy		Sign				2.109		4		302, 124		1.842		10		340, 313			
2V		D		mp		Color				2.092		3		124		1.837		9		243, 153			
Ref.										2.082		4		143		1.831		13		252			
										2.077		10		312		1.820		12		252			
										2.061		3		242		1.804		13		323			
										2.050		9		152		1.780		4		323			
d Å		I/I ₁		hkl		d Å		I/I ₁		hkl													
1.7046		17		261		1.6624		2		170, 421		2.035		3		034, 233		1.753		25		400	
1.6877		5		063		1.6497		7		244		2.018		6		330		1.735		8		410, 260	
1.6837		8		054, 420*		1.6327		6		262, 244*		2.012		6		233		1.724		3		342	
1.6696		3		253		1.6221		1		412		1.990		4		322		1.708		15		261	
												1.976		25		204		Con't		left		corner	

FOR NEW
P

4-0777 MAJOR CORRECTION

d	3.00	3.05	2.76	6.06	CaC ★					
I/I ₁	100	80	50	4	CALCIUM XIDE (LINE)					
Rad.	λ	Filter	D ₅₀	11 cor.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off					2.436	34	111			
Ref.					2.401	12	232			
					2.351	10	311			
Sys.		S.G.			2.320	5	202			
a ₀	b ₀	c ₀	A	C	2.203	4	421			
a	β	γ	Z	4	2.1036	4	291			
Ref.					2.0755	2	020			
					2.0113	9	122			
2V	D	mp	Color		2.0018	3	511			
Ref.					2.0534	4	463			
					2.0121	5	031			
					2.0014	6	600			

1828

4-0793 MAJOR CORRECTION

d	3.00	3.05	2.76	6.06	VILLIAMITE ★					
I/I ₁	100	80	50	4	VILLIAMITE					
Rad.	λ	Filter	D ₅₀	11 cor.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off					2.436	34	111			
Ref.					2.401	12	232			
					2.351	10	311			
Sys.		S.G.			2.320	5	202			
a ₀	b ₀	c ₀	A	C	2.203	4	421			
a	β	γ	Z	4	2.1036	4	291			
Ref.					2.0755	2	020			
					2.0113	9	122			
2V	D	mp	Color		2.0018	3	511			
Ref.					2.0534	4	463			
					2.0121	5	031			
					2.0014	6	600			

1840

24-586

24-585A

d	2.37	2.85	4.28	8.63	Pb ₃ (PO ₄) ₂ OH						
I/I ₁	100	45	40	2	Lead Phosphate Hydroxide (Pyromorphite-OH)	d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter	Dia. 114.6mm*			8.63	2	100	1.966	20	215
Cutoff	I/I ₁ Visual		I I cor			4.93	6	110	1.965	10	320
Ref. Private Communication, Engel, Naturwiss., 57, 355 (1970)						4.28	40	200	1.896	20	321
						4.11	40	111	1.866	20	410
Sys. Hexagonal		S.G. P6 ₃ /m (176)				3.71	6	002, 101	1.860	10	004
a ₀ 9.877	b ₀	c ₀ 7.429	A	C 0.7522		3.41	40	102	1.852	20	402
α	β	γ	Z 2	Dx 0.7079		3.24	40	210	1.815	2	104
Ref. Ibid.						2.974	100	112, 211	1.739	4	114
						2.850	45	300	1.737	2	322
						2.803	4	202	1.713	2	313
εα	nωβ	mp	xy	Sign		2.660	2	301	1.704	4	204
2V	D			Color		2.469	4	220	1.668	4	412
Ref.						2.442	2	212	1.646	2	330
						2.373	4	310	1.616	6	420
						2.343	2	n.i.	1.612	6	214
*A chamber of Guinier type was used. Sample was prepared by hydrothermal synthesis at 425°C starting from Pb ₃ (PO ₄) ₂ O.						2.263	6	311, 302	1.608	6	331
						2.214	10	113	1.557	6	304
						2.139	8	400	1.555	6	302
						2.056	30	222, 401	1.536	4	322
						1.999	20	312	Con't lower left corner		

FORM-2
B

698

3-0578 MAJOR CORRECTION

2019 d 3-0506	3.07	1.93	3.34	4.44	Ba ₃ (PO ₄) ₂ (OH)	1/2 (10BaO·3P ₂ O ₅ ·H ₂ O)		
1/1, 3-0776	100	60	50	40	BASIC BARIUM PHOSPHATE (BARIUM HYDROXYLAPATITE)			
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
Dia. 114.6mm*	Cutoff	Coll. d corr. abs.*	4.44	40	200	1.93	60	
1/1, VISUAL		No	4.27	40	111	1.73	10	
Ref. KLEMENT AND DIMM, Z. ANORG. CHEM., 240, 37 (1938)			3.87	20	002	1.67	40	
			3.34	50	210	1.62	40	
			3.07	100	112, 211	1.59	40	
Sys. Hexagonal		S.G. A	2.96	40	300	1.56	40	
a ₀ 10.19	b ₀	c ₀ 7.70	2.82	20	-	1.41	40	
α	β	γ	2.45	10	510	1.37	20	
Ref. SEE ABOVE			2.34	10	302, 311	1.33	40	
			2.30	20	113	1.23	40	
εα	nωβ	mp	2.20	20	400	1.20	40	
2V	D		2.13	50	222	1.07	40	
Ref.			2.12	80	401	1.01	40	
			2.04	50	213, 320			
			1.96	20	321			
SAMPLE RA 87, 740/α ₁ (D ₁) 28, 670/α ₁					INDEXED BY NBS			

1274

25-28

25-27

d	3.18	2.80	2.10	7.00	Ba ₃ (PO ₄) ₂	3BaO·P ₂ O ₅	★					
I/I ₁	100	75	35	2	Barium Phosphate							
Rad. CuKα ₁	λ 1.540598	Filter Mono.	Dia.		d	A	I/I ₁	hkl	d	A	I/I ₁	hkl
Cutoff	I/I ₁ Diffractometer		I I cor. = 5.0		7.00	2	003	1.6806	24	125		
Ref. NBS Monograph 25, Sec. 12 (1974)					4.726	15	101	1.6175	13	300		
					4.403	4	012	1.5876	8	0210		
					3.565	20	104	1.5645	1	217		
Sys. Hexagonal		S.G. R3m (166)			3.177	100	015	1.5000	<1	2011		
a ₀ 5.6033(1)	b ₀	c ₀ 20.9951(7)	A	C 3.74692	2.801	75	110	1.4840	1	1112		
α	β	γ	Z 3	Dx 5.253	2.552	2	107	1.4682	1	306		
Ref. Ibid.					2.411	5	021	1.4327	5	0114		
					2.364	7	202	1.4006	12	220		
εα	nωβ	mp	xy	Sign	2.334	13	009	1.3811	12	2110		
2V	D			Colorless	2.309	1	018	1.3431	1	131		
Ref. Ibid.					2.202	16	024	1.3348	1	312		
					2.187	6	116	1.3293	5	309		
					2.1008	35	205	1.3038	2	134		
					1.9268	18	1010	1.2814	11	315		
					1.8865	4	027	1.2755	4	2014		
					1.8771	4	211	1.2520	8	1115		
					1.8071	1	122	1.2281	<1	137		
					1.7929	16	119	1.2113	1	401		
					1.7318	4	214	1.2050	1	042		
Pattern at 25°C. Sample made by heating a 3:2 molar mixture of BaCO ₃ and (NH ₄) ₂ HPO ₄ at 950°C for one hour, and grinding and reheating at 800°C. To replace 4-582. See following card												

FORM-2
B

24-33A

CALCULATED PATTERN—INTEGRATED

See 24-33

C

24-34

d	2.42	2.72	2.78	100	81	59	d Å	1/I ₀	h k l	d Å	1/I ₀	h k l
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (OH)							2.817	43	121	1.7542	22	303
							2.779	59	112	1.7202	22	304
Calcium Phosphate hydroxide							2.723	81	300	1.6457	10	322
hydroxylapatite							2.631	35	202	1.6118	4	313
							2.532	5	301	1.6118	3	133
Ref. Smith et al., Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1973)							2.298	6	212	1.5895	2	501
							2.298	2	122	1.5437	7	240
							2.265	7	310	1.5325	5	331
							2.265	25	130	1.5062	4	241
Syn. hexagonal S ₂ C ₂ P ₆ /m (176) Dx 3.140 Z 2							2.231	2	221	1.5027	2	314
a ₁ 9.432 b ₁ c ₁ 6.881							2.152	3	311	1.5027	4	124
β 2.152 γ 108 (1958)							2.152	6	131	1.4757	13	502
Ref. Janner et al., Acta Cryst., 11 108 (1958)							2.063	7	113	1.4671	2	510
Scale factor (Integrated Intensities) 0.21 x 10 ⁻³							1.9999	6	203	1.4543	12	304
λ 1.5405							1.9450	41	222	1.4512	8	323
							1.8921	8	312	1.4348	10	511
							1.8921	12	132	1.4298	2	332
							1.8739	6	230	1.3495	2	512
							1.8412	32	213	1.3495	2	152
							1.8412	14	123	1.3180	6	431
							1.8081	13	321	1.3080	4	520
							1.8081	13	231	1.2850	2	521
							1.7825	9	410	1.2806	243	
							1.7825	9	140	1.2659	2	602
							1.7561	18	402	1.2570	2	125

5-0586 MINOR CORRECTION

d	3.04	2.29	2.10	3.86	CaCO ₃
1/I ₁	100	18	18	12	CALCIUM CARBONATE (Calcite)
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni			
Dia.	Cut off	Coll.			
1/I ₁ DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?				
Ref. SWANSON and FUYAT, NBS CIRCULAR 539 (1953)					
Syn. Hexagonal S.G. D _{6h} - R ₃₂					
a ₁ 4.989 b ₁ c ₁ 17.062 A C 3.420					
α β γ Z 6					
Ref. Irid.					
θ d = 2.659 θ γ 1.487 Sign -					
2θ D ₂ 2.711 mp Color					
Ref. Irid.					
SAMPLE FROM MALLINGRODT CHEM. WORKS. SPECT.					
ANAL. <0.1% Sr<0.01% Ba<0.001% Al ₂ B ₂ O ₃					
Cu ₂ K ₂ W ₂ Na ₂ Si ₂ Sn<0.0001% Ag ₂ Cl ₂ Fe ₂ Li ₂ Mn.					
X-RAY PATTERN AT 26°C					
REPLACES 1-0637, 2-0623, 2-0629, 3-0569, 3-0593, 3-0596, 3-0612, 4-0636, 4-0637					

1971

5-0453 MAJOR CORRECTION

d	3.40	1.98	3.27	4.212	CaCO ₃
1/I ₁	100	65	52	2	CALCIUM CARBONATE (Aradonite)
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni			
Dia.	Cut off	Coll.			
1/I ₁ DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?				
Ref. SWANSON and FUYAT, NBS CIRCULAR 539 (1953)					
Syn. Orthorhombic S.G. D _{2h} - Pmcn					
a ₁ 4.959 b ₁ 7.968 c ₁ 5.741 A 0.822 CO ₂ 721					
α β γ Z 4					
Ref. Irid.					
θ d = 1.529 θ γ 1.690 θ γ Sign -					
2θ D ₂ 2.930 mp Color					
Ref. Irid.					
SAMPLE PREPARED AT NBS. SPECT. ANAL. <1.0% Al, Ba, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb<0.001% O ₂ Ag, Mn, Sn.					
X-RAY PATTERN AT 26°C					
REPLACES 1-0268, 3-0405, 3-0425, 3-0670, 3-0893					

1910

Tabelle A 7 :

Pyknometrische Dichtebestimmung

b) Volumenkontrolle des Pyknometers

Messung	T	ρ_w	m_g	m_l	V_l
1	23.5	0.99742	13.6641	4.9819	4.9948
2	23.5	0.99742	13.6640	4.9818	4.9947
3	23.5	0.99742	13.6638	4.9816	4.9945
4	23.5	0.99742	13.6641	4.9819	4.9948
5	23.5	0.99742	13.6635	4.9813	4.9942
$\bar{V} = 4.9946 \pm 0.0003 \text{ cm}^3$					
T : Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$) ρ_w : Dichte von H_2O ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)(55) m_g : Gesamtmasse (g) m_l : Masse d. Wassers (g)					

Tabelle A 7 :

Pyknometrische Dichtebestimmung

a) Dichte von n-Oktan (S35)

Messung	T	m_g	m_l	ρ_l	$\bar{\rho}_l$
1	20.0	12.1901	3.5092	0.7026	
2	20.0	12.1893	3.5084	0.7024	
3	20.0	12.1888	3.5079	0.7023	0.7025
4	20.0	12.1900	3.5091	0.7026	± 0.0001
5	20.0	12.1895	3.5086	0.7025	
6	23.5	12.1746	3.4924	0.6992	
7	23.5	12.1739	3.4917	0.6991	
8	23.5	12.1738	3.4916	0.6991	0.6992
9	23.5	12.1760	3.4938	0.6995	± 0.0002
10	23.5	12.1751	3.4929	0.6993	

T : Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	m_g : Gesamtmasse (g)
m_l : Masse d. Flüss. (g)	ρ_l : Dichte ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Tabelle A 8 :

Pyknometrische Dichtebestimmung

Gefällter, carbonat- und alkalifreier Apatit (K 0.0)

Messung	m_g	m_l	V_l	V_s	ρ_s
1	12.4465	3.4112	4.8759	0.1187	2.9771
2	12.4469	3.4116	4.8765	0.1181	2.9916
3	12.4467	3.4114	4.8762	0.1184	2.9843
4	12.4466	3.4113	4.8761	0.1185	2.9807
5	12.4469	3.4116	4.8765	0.1181	2.9916
6	12.4466	3.4113	4.8761	0.1185	2.9807
7	12.4470	3.4117	4.8766	0.1180	2.9952
8	12.4469	3.4116	4.8765	0.1181	2.9916
9	12.4463	3.4110	4.8756	0.1190	2.9700
10	12.4466	3.4113	4.8761	0.1185	2.9807

Meßtemperatur : $23.1^{\circ}\text{C} \rightarrow \rho_{\text{Oktan}} = 0.6996 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Einwaage : 0.3533 g

Mittlere Dichte : $\bar{\rho} = 2.984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Standardabweichung : $v = 0.008 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fehler ([12b]) : $f = 0.0037 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Maximaler Fehler ([13].) : $f_{\text{max}} = 0.067 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Gefällter, carbonat- und kaliumhaltiger Apatit (K 2.0)

Messung	m_g	m_l	V_l	V_s	ρ_s
1	12.5698	3.3705	4.8126	0.1820	2.8422
2	12.5694	3.3701	4.8120	0.1826	2.8333
3	12.5699	3.3706	4.8127	0.1819	2.8444
4	12.5699	3.3706	4.8127	0.1819	2.8444
5	12.5700	3.3707	4.8129	0.1817	2.8467
6	12.5695	3.3702	4.8127	0.1824	2.8355
7	12.5697	3.3704	4.8125	0.1821	2.8400
8	12.5699	3.3706	4.8127	0.1819	2.8444
9	12.5696	3.3703	4.8123	0.1823	2.8378
10	12.5697	3.3704	4.8125	0.1821	2.8400

Meßtemperatur : $22.3^{\circ}\text{C} \longrightarrow \rho_{\text{Oktan}} = 0.70035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Einwaage : 0.5173 g

Mittlere Dichte : $\bar{\rho} = 2.841 \text{ g cm}^{-3}$

Standardabweichung : $v = 0.004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fehler ([12b]) : $f = 0.012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Maximaler Fehler ([13]) : $f_{\text{max}} = 0.040 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

"Hydroxylapatit" (S11)

Messung	m_g	m_l	V_l	V_s	ρ_s
1	12.4242	3.4391	4.8955	0.0991	3.0590
2	12.4240	3.4389	4.8952	0.0994	3.0503
3	12.4237	3.4386	4.8948	0.0998	3.0372
4	12.4240	3.4389	4.8952	0.0994	3.0503
5	12.4234	3.4383	4.8944	0.1002	3.0243
6	12.4236	3.4385	4.8947	0.0999	3.0329
7	12.4236	3.4385	4.8947	0.0999	3.0329
8	12.4240	3.4389	4.8952	0.0994	3.0503
9	12.4242	3.4391	4.8955	0.0991	3.0590
10	12.4237	3.4386	4.8948	0.0998	3.0372

Meßtemperatur : $19.6^{\circ}\text{C} \rightarrow \rho_{\text{Oktan}} = 0.7025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Einwaage : 0.3031 g

Mittlere Dichte : $\bar{\rho} = 3.043 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Standardabweichung : $v = 0.012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fehler ([12b]) : $f = 0.025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Maximaler Fehler ([13]) : $f_{\text{max}} = 0.079 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Rinderknochen, 1000°C, 24h (Luft) (V3)

Messung	m_g	m_l	V_l	V_s	ρ_s
1	13.8420	3.0089	4.3004	0.6942	3.0987
2	13.8419	3.0088	4.3003	0.6943	3.0980
3	13.8433	3.0102	4.3023	0.6923	3.1070
4	13.8413	3.0082	4.2994	0.6952	3.0942
5	13.8418	3.0087	4.3001	0.6945	3.0974
6	13.8419	3.0088	4.3003	0.6943	3.0980
7	13.8415	3.0084	4.2997	0.6949	3.0955
8	13.8417	3.0086	4.3000	0.6946	3.0967
9	13.8430	3.0099	4.3018	0.6928	3.1050
10	13.8418	3.0087	4.3001	0.6945	3.0974

Meßtemperatur : 23.0°C $\longrightarrow \rho_{\text{Oktan}} = 0.69968 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Einwaage : 2.1511 g

Mittlere Dichte : $\bar{\rho} = 3.099 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Standardabweichung : $v = 0.004 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Fehler ([12b]) : $f = 0.0037 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Maximaler Fehler ([13]) : $f_{\text{max}} = 0.010 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabelle A 9 :

Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem Areameter

Probe S11 ("Hydroxylapatit")

Messung	E (g)	p (Skt.)	p_{ex} (mbar)	A	$A_{\text{sp}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
1	0.4355	100.6	960.2	0.14360	33.17
2	0.4145	90.0	960.2	0.14350	31.16
3	0.4837	108.0	960.2	0.14375	32.10

E : Einwaage	
p : Höhendifferenz am Manometer	$\bar{A}_{\text{sp}} = 32.1 \pm 1.0 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
p_{ex} : Außendruck	

Tabelle A 10 : Photometrische Phosphatbestimmung - Eichkurve			
ml Standard	$\mu\text{g PO}_4^{3-}$	ml H_2O	$\Delta E_{820 \text{ nm}}^{*)}$
0.0	0	5.0	—
0.5	5	4.5	0.140-0.141
1.0	10	4.0	0.260-0.260
1.5	15	3.5	0.394-0.398
2.0	20	3.0	0.524-0.526
2.5	25	2.5	0.657-0.660
3.0	30	2.0	0.783-0.786
3.5	35	1.5	0.917-0.918
4.0	40	1.0	1.030-1.032
4.5	45	0.5	1.170-1.170
5.0	50	0.0	1.298-1.300
$*) : 2 \text{ Me\sswerte}$ Lineare Regression : $\Delta E = 0.0258 \cdot \mu\text{g PO}_4^{3-} + 0.005$			

Tabelle A 11 : Photometrische Calciumbestimmung - Eichkurve			
mg CaCO_3	mg $\text{Ca}^{2+}(\text{ges.})$	$\mu\text{g Ca}^{2+}(\text{Test})$	$\Delta E_{670 \text{ nm}}^{*)}$
9.89	3.96	7.92	0.092-0.093
12.52	5.01	10.02	0.113-0.115
15.30	6.13	12.26	0.139-0.139
17.53	7.01	14.02	0.154-0.156
20.04	8.01	16.02	0.178-0.181
22.44	8.97	17.94	0.200-0.202
25.20	10.09	20.18	0.222-0.224
$*) : 2 \text{ Me\sswerte}$			

Tabelle A 12 :

Eluationsprofil der Kationenaustauschersäule
für Ca^{2+} /5N HCl

Fraktion Nr.	$\Delta E_{670 \text{ nm}}$	$\mu\text{g Ca}^{2+}(\text{Test})$	$\text{mg Ca}^{2+}(\text{ges.})$
1	0.003	—	—
2	-0.001	—	—
3	0.054	4.4	1.10
4	0.237	21.4	5.35
5	0.233	21.1	5.28
6	0.156	13.9	3.48
7	0.094	8.1	2.01
8	0.061	5.1	1.27
9	0.042	3.3	0.82
10	0.028	1.9	0.48
11	0.011	—	—
12	0.006	—	—
Summe :			19.79
eingesetzt :			20.00

Tabelle A 13 :

p_{H} -Werte der Carbonat (C)- und Referenzlösungen (R) vor
und nach Kontakt mit dem Bodenkörper (zu 3.5.1.)

Probe	$p_{\text{H}}(\text{C})-1$	$p_{\text{H}}(\text{C})-2$	$p_{\text{H}}(\text{R})-1$	$p_{\text{H}}(\text{R})-2$
I-K1	11.52	11.77	11.50	6.25
I-K2	12.59	13.03	12.60	12.10
I-K3	13.01	13.03	13.00	12.75
I-K4	13.88	13.92	13.85	14
I-Na1	10.87	10.95	10.85	6.15
I-Na2	12.20	12.32	12.15	11.25
I-Na3	13.13	13.27	13.10	13.00
I-Na4	14.00	13.98	14.00	14.00

1 : vor

2 : nach Bodenkörperkontakt

Tabelle A 14 :

Zusammensetzung der interstitiellen Flüssigkeit beim Menschen in Relation zum Knochenmineralgehalt (23)

Ion	mval/l	mval/kg ¹⁾	mval/mmol Apatit ²⁾
Na ⁺	145	18 - 25	0.50 - 0.69
K ⁺	4	0.5 - 0.7	0.01 - 0.02
Ca ²⁺	5	0.6 - 0.9	0.02 - 0.03
Mg ²⁺	2	0.25 - 0.35	0.007 - 0.01
Cl ⁻	114	14 - 20	0.39 - 0.55
HCO ₃ ⁻	31	3.9 - 5.4	0.11 - 0.15
PO ₄ ³⁻	2	0.25 - 0.35	0.007 - 0.01
SO ₄ ²⁻	1	0.12 - 0.17	0.003 - 0.005

1): 46 - 64 % Gesamt-H₂O im Körper bei einem Anteil von 27 % interstitiellem Wasser

2): Das Knochenmineral enthält ca. 3.6 % der Körpermasse; für die Näherungsrechnung wurde angenommen, daß ausschließlich ein Apatit mit M = 1000 vorliegt (M_{HAP} = 1004.6).

Es sollte berücksichtigt werden, daß nur ein Teil (maximal 50 %) des Knochenapatits für Ionenaustauschvorgänge zur Verfügung steht.

Tabelle A 15 :

Wichtigste petrographische Apatitvorkommen

	Bezeichnung (Herkunft)	Kristallform,-größe	Bemerkungen
Magmatite	Nephelinsyenit (Kukiswumtschorr, Cola,UdSSR)		größte Apatit- lagerstätte der Welt ¹⁾
	Carbonatit (Alnö, Schweden - Palabora, Transvaal) (Kanada) Erzgebirge (CSSR)	mikroskopisch klein, kristallin säulig,zentnerschwer ¹⁾ dicktafelig,hemiedral	auf Gängen neben Zinnstein ²⁾
Sedimente	Magnetitapatit (Kiruna,Schweden)	feinkristallin	wichtigster Be- gleiter d. Erz- lagerstätten ^{1,2)}
	Gabbropegmatite (Odegarden,Norw.) (Durango,Mexiko)	groß,z.T. riesig	Magnetitlagerst., Edelsteinqual. ²⁾
	Staffelit (Lahn,BRD)	faserig,strahlig	oolith. Aggregate, Knollen,Krusten, z.T. stalaktitisch, oft auf Kalk aufgew.
	(Nauru,Ozeanien)		metasomat. Bild. durch Einwirkung von Guano auf Ko- rallenkalke ¹⁾
	Phosphorit (Gafsa,Tunesien - Marokko - Westsahara)	feinkristallin	organogene Herkunft, ursprüngl. kolloidal ¹⁾
	Gotthard (Schweiz)	dicktafelig, hemiedral	auf alpinen Klüften v. Silikatgestein aufgewachsen
¹⁾ : dominant ²⁾ : Nebengemengteil aus : Ramdohr-Strunz,Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie,Ferdinand Enke- Verlag,Stuttgart,15. Aufl. (1967),608			


```

291 INPUT"SAME CONDITIONS(Y,N)rrr lll";C$
295 IFC$="Y" THEN N=0:GOTO59
296 RUN16
300 REM LISTING
305 INPUT"dlISTING WANTEDrrr lll";LI$
310 IFLI$("<")="Y" THEN 401
311 PRINT"hhc":PRINTSPC(40):"dddddddlISTING"
320 OPEN128,7:PRINT#128,SPC(135)CHR$(1)CHR$(4)
322 PRINT#128,"X-RAY PATTERN OF:PRINT#128,'=====
325 PRINT#128,"PHASE      :PH$
326 PRINT#128,"REFERENCE:":RF$
327 PRINT#128,"RADIATION :L$
328 PRINT#128,"STANDARD  :E$
335 PRINT#128,"TABLE      :
336 L$="":FORI=1TO40:L$=L$+"E":NEXT:PRINT#128,L$+CHR$(131)
340 PRINT#128,"D-VALUE      DISTANCE      REL. INTENSITY"+CHR$(132)
350 PRINT#128,"  [A]          [CM]          CX          "
360 L$="":FORI=1TO40:L$=L$+"R":NEXT:PRINT#128,L$+CHR$(131)
370 FORJ=1TON$S$="":SS=30-LEN(STR$(G(J))+STR$(F(J))-13+LEN(STR$(G(J)))
375 PRINT#128,G(J);SPC(13-LEN(STR$(G(J))))P(J);SPC(SS);S(J):NEXT
380 L$="":FORI=1TO40:L$=L$+"E":NEXT:PRINT#128,L$
390 CLOSE128
400 REM PATTERN ON TV
401 PRINT"hhc"
405 INPUT"DO YOU WANT A PATTERNrrr lll";YN$
410 IFYN$("<")="Y" THEN 700
415 PRINT"hhc"
420 PRINT"vREL. INT. [X]od"
430 FORI=1TO18:PRINTTAB(1)"T"+CHR$(142):NEXTI
431 FORI=1TO70:PRINTTAB(1)"Eu":NEXT:PRINTTAB(70)"v2 THETAo"
435 IFS(N)(5THENS(N)=5
440 FORJ=1TON$PRINT"h":IFS(J)=100THEN452
450 FORI=1TO20-INT(S(J)/5):PRINTTAB(INT(2*(J)/3))":NEXTI
452 FORI=1TOINT(S(J)/5):PRINTTAB(INT(2*(J)/3))"B":NEXTI
455 NEXTJ
460 PRINTTAB(13)"v20a"TAB(26)"v40a"TAB(39)"v60a"TAB(52)"v80a"TAB(65)"v100a"
470 PRINT"h":PRINTTAB(52)"vX-RAY-DIFFRACTION-PATTERN OFo"
480 PRINTTAB(50)"uv",PH$,a"
490 PRINT"aaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa"
500 REM PATTERN ON LINEPRINTER
502 INPUT"PATTERN ON LINEPRINTERrrr lll";YN$
503 IFYN$("<")="Y" THEN 700
504 PRINT"o":INPUT"RANGE FROM v20orrr lll";SB$:SB=VAL(SB$):IFSB$="":THENSB$=20
506 INPUT"TO v100orrr lll";SE$:SE=VAL(SE$):IFSE$="":THENSE=100
510 SD=(SE-SB)*1/2
512 SK=1
514 IFS(D(40THENSK=22
518 PRINT"o":PRINT"SD=",SD;"SE=",SB;"SE=",SE
519 OPEN12,7:PRINT#12,SPC(130)CHR$(2)CHR$(4):CLOSE12:OPEN128,7
520 PRINT#128,"X-RAY-DIFFRACTION-PATTERN OF"
521 PRINT#128,PH$
522 PRINT#128,"REFERENCE:":RF$
523 PRINT#128,"RADIATION:":L$:" X ALPHA"
525 PRINT#128
530 PRINT#128,"REL. INT.":CHR$(13)
540 FORK=1TO20:GOSUB1000:PRINT#128,P$CHR$(3):NEXTK
550 L$="":FORI=1TO75:L$=L$+"E":NEXT:PRINT#128,L$+CHR$(3)
560 PRINT#128,SB:TAB(SK)SB+20:TAB(SK)SB+40:TAB(SK)SB+60:TAB(SK)SB+80CHR$(4)
570 PRINT#128,TAB(70)"2 THETA"
600 CLOSE128
605 PRINTCHR$(14)
610 GOTO 280
700 END
1000 REM STRINGS FUER AUSGABE
1030 P$="B":DU=0
1040 FORI=1TON$
1050 FORJ=1TO(R(I))*66*SK/11-1-DU:P$=P$+"":NEXTJ
1060 IFS(I)((100-5*K)THENP$=P$+"":GOTO1080
1070 P$=P$+"B"
1080 DU=LEN(P$)
1090 NEXTI
1100 RETURN
READY.

```

Tabelle A 17 :

BASIC-Programm zur iterativen Berechnung und Separation der Stöchiometriekoeffizienten für die auftretenden Isomorphien und Defektbildungen am Knochenapatit bei bekannter Zusammen- setzung

```

'0 PRINT"hc"
20 DIMP(700),Q(700),R(700),S(700),T(700),TT(700),V(700),W(700)
50 DEFEND(U):=INT(U*100+.5)/100
100 REM INPUT
170 INPUT"CA/P VON";C1:C0=C.
171 INPUT"unooooooooooooooooBIS";C2:DB=(C2-C1)*100
175 INPUT"GEW.-% CARBONAT VON";K.
176 INPUT"unooooooooooooooooBIS";K2:DC=(K2-K1)*10
180 INPUT"GEW.-% Natrium VON";N.
181 INPUT"unooooooooooooooooBIS";N2:DN=(N2-N1)*10
250 INPUT"AUSGABE VON X=";XF.
252 INPUT"unooooooooooooooooBIS";XE
255 INPUT"AUSGABE VON U=";UA
257 INPUT"unooooooooooooooooBIS";UE
260 INPUT"AUSGABE VON Z=";ZA
262 INPUT"unooooooooooooooooBIS";ZE
305 M=M+1:FORK=OTOINT(DB):CP=C1+K/100
310 FORI=OTOINT(DC):FC=K1+I/10
312 FORJ=OTOINT(DN):FN=N1+J/10
320 X1=CP-1;X2=92.05*PC+6001;X3=92.05*FN;U1=-1;U2=74.1*PC;U3=74.1*FN;Z1=-1
321 Z2=34.1*PC;Z3=34.1*FN+2299
325 T1=6*CP-10;T2=1004.64*PC;T3=1004.64*FN
330 DET=X1*U2*Z3+U1*Z2*X3+Z1*X2*U3-Z1*U2*X3-Z2*U3*X1-Z3*U1*X2
340 DX=T1*U2*Z3+U1*Z2*T3+Z1*T2*U3-Z1*U2*T3-Z2*U3*T1-Z3*U1*T2
342 DU=X1*T2*Z3+T1*Z2*X3+Z1*X2*T3-Z1*T2*X3-Z2*T3*X1-Z3*T1*X2
344 DZ=X1*U2*T3+U1*T2*X3+T1*X2*U3-T1*U2*X3-T2*U3*X1-T3*U1*X2
350 X=DX/DET;U=DU/DET;Z=DZ/DET
355 X=FND(X);U=FND(U);Z=FND(Z)
356 MG=40.08*(10-X-U-Z)+22.9898*(Z)+94.9704*(6-X)+60.009*(X)+17.01*(2-X-Z-2*U)
357 MG=FND(MG)
360 VB=(10-X-U-Z)/(6-X);CB=6001*X/MG;NB=2299*Z/MG;OH=2-X-Z-2*U
362 VB=FND(VB);CB=FND(CB);NB=FND(NB);OH=FND(OH)
365 IFOH>2THEN400
370 IFX<.01THENX=.0
371 IFU<.01ANDU>-.01THENU=0
372 IFZ<.01THENZ=.0
380 IFX>XAANDX(XETHENIFU)UANDU(UETHENIFZ)ZAANDZ(ZETHENIFOH)O THENGOSUB1000
400 NEXT:NEXT:NEXT:PRINTCHR$(7):PRINTCHR$(7):PRINTCHR$(7):

```

```

405 REM OUTPUT -----
550 REM ERGEBNIS -----
560 PRINT"MG="M"--L
570 PRINT"OHJ="H"--C
590 PRINT"ddX ="B"--A
593 PRINTTAB(20)"uU ="D"--C
595 PRINTTAB(40)"uZ ="F"--E
597 PRINT"ddCA/P =" CO" - "VB"      GEF,:"BB"--AA
598 PRINT"GEW,XCO3 =" K1" - "K2"      GEF,:"DD"--CC
599 PRINT"GEW,ZNA =" N1" - "N2"      GEF,:"FF"--EE
600 END
1000 REM SUBROUTINE
!010 PRINT"hc":PRINTTAB(25)"ddaddvBITTE NICHT PUETTERN'o"
1012 PRINTTAB(50)"ddadddddv"N+1"o WERTE GEFUNDEN":PRINT"u"CF,PC,Pt
1013 N=N+1
1018 PRINT"v"C2,K2,N2"o"
1020 IFN!1THEN1480
1030 A=0:B=10:C=0:D=10:E=0:F=10:G=0:H=10:L=0:M=2000
1035 AA=0:BB=10:CC=0:DD=20:EE=0:FF=10
1480 REM SORTIERUNG -----
1500 IFA(X)THENA=X
1600 IFB(X)THENB=X
1700 IFC(X)THENC=X
1800 IFD(X)THEND=X
1900 IFE(X)THENE=X
2000 IFF(X)THENF=X
2100 IFG(X)THENG=X
2200 IFH(X)THENH=X
2300 IFL(X)THENL=X
2400 IFM(X)THENM=X
2500 IFAA(X)THENAA=X
2550 IFBB(X)THENBB=X
2600 IFCC(X)THENC=X
2650 IFDD(X)THEND=X
2700 IFE(X)THENE=X
2750 IFFF(X)THENFF=X
3000 RETURN
READY.

```

Tabelle A 18 :

BASIC-Programm zur Fehlerberechnung bei der pyknometrischen Dichtebestimmung

```

5 LI=0
10 INPUT"MASSE FESTKOEPRER";MS
12 INPUT"VOLUMEN PYKNOMETER";VF
14 INPUT"MASSE FLUESSIGKEIT";ML
16 INPUT"DICHTE FLUESSIGKEIT";RL
20 INPUT"DELTA MS";DZ
30 INPUT"DELTA ML";DL
40 INPUT"DELTA VF";DF
50 INPUT"DELTA DL";DR
110 A=1:B=1:C=1:D=1
130 FORI=1TO2
135 IFI=2THENA=-1
140 FORJ=1TO2
145 IFJ=2THENK=-1
146 IFI=2THENIFJ=1THENK=-I
150 FORK=1TO2
155 IFK=2THENC=-1
156 IFJ=2THENIFK=1THENC=-C
157 IFI=2THENIFJ=1THENIFK=1THENC=-[
160 FORL=1TO2
165 IFL=2THEND=-1
166 IFK=2THENIFL=1THEND=-D
167 IFJ=2THENIFK=1THENIFL=1THEND=-D
168 IFI=2THENIFJ=1THENIFK=1THENIFL=1THEND=-D
190 GOSUB300
195 NEXT:NEXT:NEXT:NEXT:PRINT"dICHTE: "DI"/-"LI:PRINT"ddd"U,V,W,X:END
200 INPUT"DBELIEBIGE ANZAHL VON FEHLERN";AF:A2=2*AF
205 FORA=0TOA2-1
210 B=A*A*"";FORI=1TOAF:A#-STR$(B-2*INT(B/2))+A#;B=INT(B/2):NEXTI
220 PRINTA#;NEXT
300 F=(MS+A*DZ)/((VF+B*DF)-(ML+C*DL)/(RL+D*DR))
310 DI=MS/(VF-ML/RL):DD=F-DI
320 IFABS(DD)>ABS(LI)THENL340
330 GOTO400
340 LI=DD:U=A:V=B:W=C:X=D
400 RETURN
500 VF=4.9946:MP=6.682
510 INPUT"MS";MS
511 INPUT"DL";DL
512 INPUT"MG";MG
520 ML=MG-MP:MS:VL=ML/DL:VS=VF-VL:D=MS/VS
530 PRINT"ML:"ML
531 PRINT"VL:"VL
532 PRINT"VS:"VS
533 PRINT"D:"D
534 PRINT"d'
535 GOTO512
600 REM STANDARD-ABWEICHUNG
610 INPUT"DM";DM
620 INPUT"N";N
625 FORI=1TON
630 INPUT"D";L
640 E=(D-DM)^2
650 S=S+E
660 NEXT
670 SA=SQR(S/N/(N-1))
680 PRINT"STANDARDABWEICHUNG: 'SA
700 REM FEHLERRECHNUNG DD
710 DZ=.0002:DF=.0003:DD=.00025:VF=4.9946
711 INPUT"RL";RL
712 INPUT"ML";ML
713 INPUT"DML";DML
714 INPUT"MS";MS
720 DR=DZ/VF+(MS/((VF-ML/RL)^2))*(DF+DML/RL+DD/ML)
730 PRINT"DR"DR
READY.

```